

N° D'ORDRE :
2524
SÉRIE A, n° 1658

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Robert LEVAILLANT

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES ÉTHERS DE LA CHLORHYDRINE
SULFURIQUE, ET SUR LES ÉTHERS NEUTRES DES
ACIDES SULFUREUX ET SULFURIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 9 JUIL 1936 devant la Commission d'examen

MM. GEORGES URBAIN *Président.*

JEAN PERRIN
ROBERT LESPIEAU } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1936

N° D'ORDRE :
2524
SÉRIE A, n° 1658

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Robert LEVAILLANT

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES ÉTHERS DE LA CHLORHYDRINE
SULFURIQUE, ET SUR LES ÉTHERS NEUTRES DES
ACIDES SULFUREUX ET SULFURIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **juillet 1936** devant la Commission d'examen

MM. GEORGES URBAIN . . . *Président.*
JEAN PERRIN { *Examineurs.*
ROBERT LESPIEAU }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1936

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.
Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

<i>Professeurs honoraires</i>	H. LE CHATELIER.	Léon BRILLOUIN.	AUGER.
	H. LEBESGUE.	GOURSAT.	BLAISE.
	A. FERNBACH.	WALLERANT.	DANGEARD.
	A. LEDUC.	GUILLET.	JANET.
	Émile PICARD.	PÉCHARD.	LESPIEAU.
	Rémy PERRIER.	FREUNDLER.	MARCHIS.
			VESSIOT.

PROFESSEURS

G. BERTRAND.....	T Chimie biologique.	M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.
M. CAULLERY.....	T Zoologie (Évolution des êtres organisés).	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
G. URBAIN.....	T Chimie générale.	ROBERT-LÉVY....	Zoologie.
Émile BOREL.....	T Calcul des probabilités et Physique mathématique.	F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
Jean PERRIN.....	T Chimie physique.	Henri VILLAT....	T Mécanique des fluides et applications.
H. ABRAHAM.....	T Physique.	Ch. JACOB.....	T Géologie.
E. CARTAN.....	T Géométrie supérieure.	P. PASCAL.....	T Chimie minérale.
M. MOLLIARD.....	T Physiologie végétale.	M. FRÉCHET.....	T Calcul différentiel et Calcul intégral.
L. LAPICQUE.....	T Physiologie générale.	E. ESCIANGON....	T Astronomie.
A. COTTON.....	T Recherches physiques.	M ^{me} RAMART-LUCAS	T Chimie organique.
J. DRACH.....	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	H. BEGHIN.....	T Mécanique physique et expérimentale.
Charles FABRY....	T Enseignement de Physique.	F. FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
Charles PÉREZ....	T Zoologie.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. B.).
Léon BERTRAND..	T Géologie structurale et géologie appliquée.	De BROGLIE.....	T Théories physiques.
P. PORTIER.....	T Physiologie comparée	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
E. RABAUD.....	T Biologie expérimentale.	P. JOB.....	Chimie générale.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
Paul MONTEL.....	T Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	PRENANT.....	Zoologie.
P. WINTREBERT..	T Anatomie et histologie comparées.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
L. BLARINGHEM..	T Botanique.	BOHN.....	Zoologie (P. C. B.).
O. DUBOSQ.....	T Biologie maritime.	COMBES.....	Botanique (P. C. B.).
G. JULIA.....	T Mécanique analytique et Mécanique céleste.	GARNIER.....	T Mathématiques générales.
C. MAUGUIN.....	T Minéralogie.	PÉRES.....	Mécan. théor. des fluides.
A. MICHEL-LÉVY..	T Pétrographie.	HACKSPILL.....	Chimie (P. C. B.).
H. BÉNARD.....	T Mécanique expérimentale des fluides.	LAUGIER.....	Physiologie générale.
A. DENJOY.....	T Application de l'analyse à la Géométrie.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
L. LUTAUD.....	T Géographie physique et géologie dynamique.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
Eugène BLOCH....	T Physique théorique et physique céleste.	G. RIBAUD.....	T Hautes températures.
G. BRUHAT.....	Physique.	CHAZY.....	T Mécanique rationnelle.
E. DARMOIS.....	Enseignement de Physique.	GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
A. DEBIERNE.....	T Physique Générale et Radioactivité.	CROZE.....	Recherches physiques.
A. DUFOUR.....	T Physique. (P. C. B.).	DUPONT.....	T Théories chimiques.
L. DUROYER.....	Optique appliquée.	LANQUINE.....	Géologie.
A. GUILLIERMOND.	T Botanique.	VALIRON.....	Mathématiques générales.
		BARRABÉ.....	Géologie structurale et géologie appliquée.
		MILLOT.....	Zoologie (P. C. B.).
		F. PERRIN.....	Théories physiques.
		VAVON.....	Chimie organique.
		G. DARMOIS.....	Calcul des Probabilités et Physique-mathématique.

Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



A LA MÉMOIRE DE MA MÈRE

ANAÏS LEVAILLANT
née CHÉDEVILLE († 1931)

A LA MÉMOIRE DE

L. J. SIMON († 1926) et ANDRÉ JOB († 1928)



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546326_0002

A MES MAITRES

JEAN PERRIN, ROBERT LESPIEAU, GEORGES URBAIN

Membres de l'Institut

Hommage reconnaissant.

C'est pour moi un devoir agréable de remercier ici l'Institut de Biologie-Physico-Chimique, qui a bien voulu m'accueillir pendant plusieurs années comme « chargé de service ». MM. Pierre Girard et André Mayer, qui, avec MM. Jean Perrin et Georges Urbain, dirigent la Fondation Edmond de Rothschild, ont droit comme eux à toute ma gratitude.

RECHERCHES SUR LES ÉTHERS DE LA CHLORHYDRINE SULFURIQUE, ET SUR LES ÉTHERS NEUTRES DES ACIDES SULFUREUX ET SULFURIQUE

Par ROBERT LEVAILLANT

Ce travail, purement expérimental, a été exécuté par fragments successifs dans les laboratoires suivants : Ecole Normale (L. J. Simon), Chimie-Physique (Jean Perrin), Ecole Normale (Robert Lespieau), Institut de Biologie (Georges Urbain). Les résultats principaux en ont été publiés dans 13 notes aux *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, savoir :

- R. LEVAILLANT et L. J. SIMON. — Action de la chlorhydrine sulfurique sur le sulfate acide de méthyle. 169, 140.
— Action de la chlorhydrine sulfurique sur le sulfate diméthyl-
lique. Préparation du chlorosulfonate de méthyle. 169,
234.
— Action de l'alcool méthylique sur le chlorure de sulfuryle et
sur le chlorosulfonate de méthyle. 169, 854.
R. LEVAILLANT. — Nouveau mode d'obtention des éthers sulfuri-
ques neutres. 187, 234.
— Préparation d'éthers sulfuriques neutres, 187, 730.
— Sur le sulfate neutre d'isopropyle et le sulfate dipropylique
normal. 188, 261.
— Passage des éthers sulfureux aux éthers chlorosulfoniques
et aux éthers sulfuriques neutres. 189, 465.
— Sur quelques réactions d'éthers sulfureux ou carboniques.
190, 54.

- Action des chlorures d'acides sur les éthers orthoformiques. Préparation des éthers symétriques de l'acide sulfurique. 195, 882.
- Obtention de quelques éthers-sels de la chlorhydrine sulfurique ou de l'acide sulfureux. 197, 335.
- Obtention de quelques éthers-sels de la chlorhydrine sulfurique ou de l'acide sulfurique. 197, 648.
- Sur les sulfates symétriques d'amyle, d'hexyle, d'heptyle, de butyle. 200, 940.
- Action du chlorosulfonate de méthyle sur l'acétate de méthyle; action du sulfate diméthylique sur le chlorure d'acétyle, 200, 1053.

TABLE DES CHAPITRES

	Pages
CHAPITRE I. — <i>Les éthers de la chlorhydrine sulfurique (acide chlorosulfonique)</i>	3
CHAPITRE II. — <i>Les éthers neutres des acides sulfureux et sulfurique.</i>	50
RÉFRACTIONS MOLÉCULAIRES	113
APPENDICE	117
RÉSUMÉ	121

CHAPITRE PREMIER

LES ÉTHERS DE LA CHLORHYDRINE SULFURIQUE (ACIDE CHLOROSULFONIQUE)

SOMMAIRE

I. — LA CHLORHYDRINE SULFURIQUE. — La chlorhydrine sulfurique envisagée comme chlorure d'acide ; un mode d'obtention du trichlorure d'arsenic. — Action de la chlorhydrine sur elle-même ; préparation du chlorure de sulfuryle. — Action des alcools sur le chlorure de sulfuryle ; préparation des éthers de la chlorhydrine envisagée comme acide chlorosulfonique.

II. — RECHERCHES SUR LE CHLOROSULFONATE DE MÉTHYLE. — Action de l'alcool méthylique sur le chlorure de sulfuryle et sur le chlorosulfonate de méthyle. — Action de la chlorhydrine sulfurique sur le sulfate acide et sur le sulfate neutre de méthyle. — Préparation pratique du chlorosulfonate de méthyle à partir du sulfate diméthylique. — Propriétés physiques du chlorosulfonate de méthyle. — Action du chlorosulfonate de méthyle sur l'acétate de méthyle ; action du sulfate diméthylique sur le chlorure d'acétyle.

III. — AUTRES ÉTHERS DE LA CHLORHYDRINE SULFURIQUE. — Chlorosulfonate de propyle normal. — Chlorosulfonates des alcools primaires normaux $C^nH^{2n+1}OH$ en C^4 , C^5 , C^6 , C^7 . — Stabilités (ou fragilités) relatives des chlorosulfonates des alcools primaires normaux. — Chlorosulfonates de radicaux chlorés. — Chlorosulfonates et chloroformiates.

CHAPITRE PREMIER

LES ÉTHERS DE LA CHLORHYDRINE SULFURIQUE (ACIDE CHLOROSULFONIQUE)

I. — LA CHLORHYDRINE SULFURIQUE

La chlorhydrine sulfurique envisagée comme chlorure d'acide ; un mode d'obtention du trichlorure d'arsenic. — Intermédiaire entre l'acide sulfurique $\text{SO}^2(\text{OH})^2$ et le chlorure de sulfuryle SO^2Cl^2 , la chlorhydrine sulfurique ClSO^3H est à la fois acide et chlorure d'acide. Grâce à cette dernière fonction, elle peut, comme les chlorures de phosphore, servir à préparer d'autres chlorures d'acides. C'est ainsi, par exemple, qu'elle donne du chlorure de chromyle CrO^2Cl^2 au contact du chromate ou du bichromate de potassium.

J'ai étudié son action sur l'arsénite disodique ⁽¹⁾ $\text{AsO}^3\text{Na}^2\text{H}$, et réalisé la réaction :



Lorsque, par petites portions successives, on projette de l'arsénite de sodium pulvérisé et sec dans de la chlorhydrine en excès, le liquide s'échauffe et se trouble bientôt; du chlorure d'arsenic se sépare. Quand tout l'arsénite a été ajouté, on porte à 100° - 130° pendant une demi-heure, et on laisse refroidir vers 40° (A la température ordinaire tout se prendrait en masse). La couche inférieure incolore (AsCl^3) est alors décantée et distillée ; on recueille le chlorure d'arsenic

⁽¹⁾ Je schématise ainsi, sans rien préjuger sur son existence comme espèce chimique définie, la substance obtenue par action de 1 mol. d' As^2O^3 sur 2 mol. de CO^3Na^2 dissous.

entre 127° et 132°. Chauffée à son tour, la seconde couche, colorée en brun, et de densité très voisine de celle de la première, laisse distiller encore un peu de chlorure d'arsenic. Le produit obtenu est finalement rectifié (AsCl^3 passe à 130°). Le rendement (en AsCl^3 pur, et par rapport à l'arsénite de sodium) est supérieur à 75 o/o.

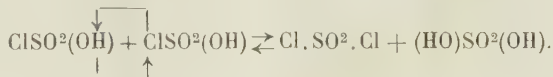
Expériences. — 1° 96 g. d'arsénite de sodium et 230 g. de ClSO^3H ont été mis en œuvre dans ces conditions. Les deux couches distillées ont fourni respectivement 80 g. et 14 g., soit en tout 94 g. de AsCl^3 brut (passé à 127°-132°).

2° Sur 190 g. d'arsénite on a fait couler peu à peu 388 g. de ClSO^3H . On a ensuite chauffé à 120°, puis distillé sans séparer les deux couches, et recueilli 176 g. de AsCl^3 passé à 130°-131°.

3° Opérant comme au 1°, sur 350 g. de chlorhydrine et 146 g. d'arsénite, on a obtenu 156 g. de AsCl^3 brut.

Les 426 g. de produit brut recueilli dans ces 3 expériences ont été rectifiés. Le cœur de la distillation, pesant 350 g. (densité $d_4^{20} = 2,20$), est passé à point fixe 130°. En ne tenant compte que de ces 350 g., le rendement par rapport aux 432 g. d'arsénite de sodium employés atteint 76 o/o. Il est fort probable que la réaction est quantitative, et que seules les opérations d'extraction de AsCl^3 à partir du mélange obtenu limitent le rendement.

Action de la chlorhydrine sur elle-même ; préparation du chlorure de sulfuryle. — 1° Williamson, qui découvrit la chlorhydrine sulfurique en 1854, s'aperçut qu'on ne pouvait la distiller sans donner naissance à une petite quantité de chlorure de sulfuryle SO^2Cl^2 et d'acide sulfurique SO^4H^2 . Quand on chauffe, en effet, de la chlorhydrine, la réaction suivante a lieu, limitée par la réaction inverse :



En l'absence de tout catalyseur, la vitesse reste faible si l'on ne dépasse pas notablement la température d'ébullition de la chlorhydrine (152° environ).

Pour préparer le chlorure de sulfuryle, P. Behrend⁽¹⁾, vers 1875, chauffait de la chlorhydrine à 200°-210°, en tube scellé, pendant une journée, puis il distillait et purifiait, obtenant finalement, en corps pur, 40 o/o du rendement théorique.

Otto Ruff⁽²⁾, en 1901, a rendu la préparation beaucoup plus pratique en introduisant dans la chlorhydrine un catalyseur comme le mercure ou le sulfate mercurique. Il put alors opérer en chauffant au réfrigérant ascendant, ce réfrigérant recevant de l'eau à 70° (température d'ébullition du chlorure de sulfuryle), afin de laisser distiller le composé attendu et d'empêcher l'établissement d'un équilibre.

Appliquant le procédé de Ruff, L. Bert⁽³⁾, chercha, en 1922, à obtenir le plus rapidement possible une grande quantité de chlorure de sulfuryle. Il conseille de changer toutes les heures le ballon à distillation, c'est-à-dire de ne chauffer que pendant une heure chaque charge de chlorhydrine.

2° Quiconque connaît l'action violente de la chlorhydrine sur l'eau hésitera toujours à monter un réfrigérant ascendant en verre au-dessus d'un ballon plein de chlorhydrine bouillante. On comprend pourquoi L. Bert indique l'emploi d'un réfrigérant en fer.

Dès 1916, nous avons, L. J. Simon et moi⁽⁴⁾, adopté une solution différente. Elle consiste à supprimer le réfrigérant ascendant en y substituant une colonne à distillation. « La chlorhydrine, écrivait l'un de nous, est placée dans un ballon

(1) P. BEHREND, *J. Pr.* [2], 15 (1877), 25.

(2) OTTO RUFF, *D. Ch. G.* [34], 3 (1901), 3509.

(3) L. BERT, *Bull. Soc. Chim.*, 31 (1922), 1264.

(4) J'ai, à cette époque, étudié au point de vue pratique la préparation du chlorure de sulfuryle par le procédé de Ruff. Les résultats de cette étude ont été brièvement exposés par L. J. SIMON, dans un rapport au Service du Matériel chimique de guerre, rapport dont j'extrais la citation qui suit.

à long col surmonté d'une colonne à distillation en rapport avec un réfrigérant descendant. Le ballon est chauffé au bain d'huile ; la température du bain, maintenue d'abord aux environs de 170° , est progressivement portée jusqu'à 200° . Le SO^2Cl^2 est recueilli et rectifié ; on récupère ainsi une petite

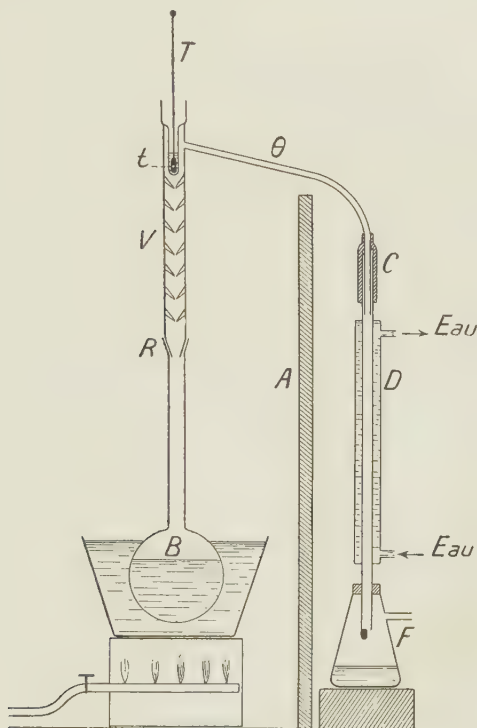


Fig. 1.

quantité de chlorhydrate entraînée. Le liquide du ballon est constitué par de l' SO^4H^2 renfermant une certaine quantité de chlorhydrate. Distillé dans un autre appareil, ce liquide cède à la distillation une portion de chlorhydrate inaltérée ; il n'est pas utile de pousser à fond l'opération principale, puisqu'on peut récupérer facilement le liquide qui a échappé

à la décomposition. Le rendement de l'opération est excellent, de l'ordre de 90 o/o. Le sel de mercure cristallise après refroidissement au sein de l' SO^4H^2 concentré ; une simple décantation permet de le récupérer en le débarrassant du liquide résiduel dans lequel il est peu soluble à froid. » J'ai d'ailleurs, en cherchant à pousser à fond l'opération, réussi à obtenir le SO^2Cl^2 avec un rendement de 97 o/o ⁽¹⁾.

3° Voici quelques indications sur l'appareil que j'utilise depuis longtemps pour la préparation du chlorure de sulfuryle par la méthode de Ruff. Il est représenté par la figure ci-contre et fonctionne pour ainsi dire « tout seul » pendant la journée, une fois qu'on l'a mis en train. J'ai eu en vue d'opérer, non pas le plus rapidement, mais le plus simplement possible.

Le ballon à long col B contient la chlorhydrique et le catalyseur. V est une colonne (Vigreux, par exemple) ajustée par un rodage R sur le col du ballon. Elle porte, soudé à son extrémité supérieure, un tube *t* qui reçoit, dans un peu de mercure, le thermomètre T. La partie verticale du tube coudé θ de la colonne entre, à frottement doux et sur une longueur d'une dizaine de centimètres, dans le tube central du réfrigérant descendant D, ces deux tubes étant raccordés par un caoutchouc C. Le SO^2Cl^2 est recueilli dans la fiole F séparée de l'appareil de chauffage par une plaque d'amiante A. Le chauffage de B a lieu commodément au bain de sable.

Fonctionnement. — Première journée. — Le catalyseur étant introduit dans B, on charge ce ballon avec un poids P de chlorhydrique sulfurique et l'on chauffe violemment le bain de sable jusqu'à ce que le liquide bouillonne et que du chlorure de sulfuryle commence à couler dans F. On modère alors le feu, et on le règle peu à peu de façon que le thermo-

(1) 10 kg. de chlorhydrique ont fourni 5628 g. de SO^2Cl^2 au lieu des 5794 g. théoriquement possibles. La transformation a été provoquée par 15 g. de sulfate mercurique et le catalyseur a servi encore pour plusieurs autres opérations.

mètre T se maintienne vers 80°-90°. L'appareil fonctionnera ensuite toute la journée sans qu'on ait autre chose à faire qu'à contrôler quelquefois cette température et à retoucher légèrement, si c'est nécessaire, l'arrivée du gaz. Eteindre le soir, quelques minutes avant de quitter le laboratoire, et faire la récolte du SO^2Cl^2 brut de F.

2^e journée. — Après le repos de la nuit, le catalyseur se retrouve cristallisé dans B en longues aiguilles ; on décante doucement le liquide du ballon, on le remplace par un nouveau poids P de chlorhydrine, et l'on remet l'appareil en marche comme la veille. Etc.

Au bout d'une semaine de fonctionnement, il est bon de rajouter un peu de catalyseur (dont la quantité diminue un peu tous les jours par dissolution légère dans le liquide que l'on décante).

Résultats d'une série d'opérations. — L'appareil a fonctionné pendant 9 jours, à raison de 8 heures par jour ⁽¹⁾. Le ballon recevait chaque jour 1 500 g. de chlorhydrine sulfurique. Le catalyseur introduit au début était constitué par 12 g. de sulfate mercurieux ; on n'en a pas rajouté pendant les 9 jours.

	Poids de SO^2Cl^2 brut recueilli dans F	Résidu (dans B) décanté le lendemain
1 ^{re} journée	710 g.	745 g.
2 ^e »	704 g.	781 g.
3 ^e »	711 g.	800 g.
4 ^e »	710 g.	800 g.
5 ^e »	726 g.	763 g.
6 ^e »	728 g.	775 g.
7 ^e »	700 g.	793 g.
8 ^e »	710 g.	792 g.
9 ^e »	695 g.	813 g.
Total.	6 394 g. de SO^2Cl^2 brut	7 062 g. de SO^2H^2 + ClSO^3H résiduels

(1) Ces 8 heures étaient comptées à partir du moment où l'on allumait le gaz sous le bain de sable, jusqu'au moment où on l'éteignait.

L'ensemble de ces opérations a porté sur $9 \times 1500 = 13500$ g. de chlorhydrine.

Purification du SO^2Cl^2 brut obtenu. — On distille une première fois (P. E. du SO^2Cl^2 : 70°). Le SO^2Cl^2 recueilli à la suite de cette distillation fume encore assez fortement quand on le transvase. Pour enlever la chlorhydrine qu'il contient encore, on le redistille sur un peu de sel (NaCl) fondu et pulvérisé. Après séparation d'une légère tête jaune, on obtient du SO^2Cl^2 incolore, qui passe à point fixe et ne fume pas sensiblement au contact de l'air, car, à l'inverse de la chlorhydrine, le chlorure de sulfuryle n'est décomposé que lentement par l'eau.

Traités de cette manière, les 6394 g. de SO^2Cl^2 brut, dont il vient d'être question, ont donné 5635 g. de SO^2Cl^2 pur. 13500 g. de chlorhydrine auraient pu théoriquement en fournir 7822 g. Rendement : 72 o/o.

Action des alcools sur le chlorure de sulfuryle; préparation des éthers de la chlorhydrine envisagée comme acide chlorosulfonique. — La chlorhydrine sulfurique est non seulement un chlorure d'acide, c'est aussi un acide, l'acide chlorosulfonique, $\text{ClSO}^2(\text{OH})$, auquel correspondent des éthers-sels, les chlorosulfonates d'alcoyles. Ces composés peuvent s'obtenir en faisant agir les alcools sur le chlorure de sulfuryle ClSO^2Cl , chlorure de l'acide chlorosulfonique :



Dès 1877, P. Behrend prépara ainsi les chlorosulfonates de méthyle $\text{ClSO}^2(\text{OCH}^3)$ et d'éthyle $\text{ClSO}^2(\text{OC}^2\text{H}^5)$ (1). Ils sont restés, jusque vers 1920, les seuls chlorosulfonates connus.

(1) Le chlorosulfonate d'éthyle fut d'abord obtenu par KUHLMANN, en 1840, dans l'action de l'anhydride sulfurique SO^3 sur le chlorure d'éthyle $\text{C}^2\text{H}_5\text{Cl}$. PURGOLD, en 1868-1873, le réobtint de la même manière et l'étudia. J'ai, à deux reprises, cherché à combiner l'anhydride sulfurique SO^3 au chlorure de méthyle CH^3Cl ; dans aucun de ces deux essais, je n'ai pu isoler de chlorosulfonate de méthyle.

Il ne semble pas que Behrend ait obtenu des produits purs ni de bons rendements. Bushong ⁽¹⁾, en 1903, puis Willcox ⁽²⁾, en 1904, reprirent l'étude de la préparation du chlorosulfonate d'éthyle à partir du chlorure de sulfuryle; ils mirent au point une excellente technique qui leur permit d'atteindre des rendements très satisfaisants (Bushong 600/0; Willcox 80 0/0).

Cette technique consiste essentiellement : 1° à faire tomber l'alcool goutte à goutte et lentement dans le chlorure de sulfuryle fortement refroidi par un mélange de glace et de sel; 2° à faire passer en même temps dans le liquide un courant d'air sec qui, commodément produit par l'aspiration légère d'une trompe à eau, réalise non seulement une agitation, mais aussi l'élimination partielle de l'acide chlorhydrique; 3° à laisser ensuite le liquide revenir à la température ordinaire, tout en continuant à faire passer le courant d'air; 4° à agiter ensuite le produit de la réaction avec de la glace pilée, à le dessécher, à le décanner (couche inférieure), puis à le distiller dans le vide (le chlorosulfonate d'éthyle passe à 52° sous 14 mm.) ⁽³⁾.

⁽¹⁾ *J. Am. Chem. Soc.*, 30 (1903), 213.

⁽²⁾ *J. Am. Chem. Soc.*, 32 (1904), 450.

⁽³⁾ J'ai eu moi-même à préparer, un certain nombre de fois, du chlorosulfonate d'éthyle. Voici quelques-uns des résultats que j'ai obtenus en suivant la technique de BUSHONG-WILCOX :

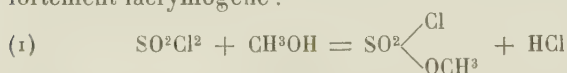
Poids de SO ₂ Cl ₂ mis en jeu	Poids d'alcool absolu industriel	Poids de chlorosulfonate distillé obtenu	Rendement
405 g.	129 g.	325 g.	74 0/0
405 g.	139 g.	940 g. pour l'ensemble des 3 opérations.	
405 g.	139 g.		
405 g.	139 g.		72 0/0
540 g.	185 g.		69 0/0
1 000 g.	395 g.	792 g.	74 0/0

Dans chacun de ces cas, le rendement aurait pu encore être augmenté en opérant plus lentement (Willcox), et en dissolvant dans l'éther, ou dans le tétrachlorure de carbone, le chlorosulfonate demeuré

C'est la technique de Bushong-Willcox que j'ai généralement appliquée à la préparation des chlorosulfonates par le chlorure de sulfuryle. Nous allons d'ailleurs comprendre, à propos du chlorosulfonate de méthyle, les raisons de son efficacité.

II. — RECHERCHES SUR LE CHLOROSULFONATE DE MÉTHYLE

Action de l'alcool méthylique sur le chlorure de sulfuryle et sur le chlorosulfonate de méthyle. — 1° L'alcool méthylique réagit sur le chlorure de sulfuryle avec dégagement de chaleur, et plus vivement encore que l'alcool éthylique. Il se forme du chlorosulfonate de méthyle ClSO^3CH^3 , fortement lacrymogène :



Behrend, qui le premier essaya cette réaction, en signala la violence et fut conduit à refroidir. En suivant ses indications, j'ai obtenu un rendement de 35 à 40 o/o en chlorosulfonate distillé. L'emploi d'autres techniques ne m'a pas permis d'élever le rendement à plus de 72 o/o. La réaction (1) n'est donc pas quantitative ; cela tient, comme nous allons le préciser, à l'intervention de réactions secondaires,

2° On comprend que le chlorosulfonate de méthyle soit attaqué par l'alcool méthylique, car c'est le chlorure de l'acide sulfométhylique $\text{SO}^2 \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OCH}^3 \end{array}$. On peut prévoir la réaction :



inclus dans le desséchant. Pour ce dernier, je substituais d'ailleurs le sulfate de sodium anhydre au sulfate de cuivre anhydre recommandé par Willcox.

Enfin, d'accord en cela avec Willcox, je n'ai jamais pu observer, dans le liquide obtenu par action de l'alcool sur le chlorure de sulfuryle, une séparation en deux couches (indiquée par Bushong).

Cette vue n'est confirmée qu'en partie par l'étude de l'action directe de l'alcool méthylique sur le chlorosulfonate.

Dans le chlorosulfonate refroidi à -10° ou -15° et agité mécaniquement, faisons couler la quantité équimoléculaire d'alcool méthylique. Laissons revenir à la température ordinaire; il se dégage un gaz riche en chlorure de méthyle. Distillons sous pression réduite; l'opération s'effectue en deux temps: au-dessous de 100° passent un peu de chloro-éther inaltéré, puis du sulfate diméthylique; ensuite, après un arrêt, une nouvelle portion de sulfate diméthylique, plus importante que la première, distille, lorsque la température du bain atteint et dépasse 130° - 140° ; le résidu est constitué par $2/3$ environ d'acide sulfurique et $1/3$ d'acide sulfométhyl-ique.

La réaction (2) se manifeste dans une faible proportion par la présence du sulfate diméthylique qui passe dans le premier stade de la distillation; mais une autre, beaucoup plus importante, se révèle par l'abondant dégagement de chlorure de méthyle, puis ultérieurement par le dédoublement que traduit, à partir de 130° - 140° , une nouvelle apparition de sulfate diméthylique. La réaction principale est:



Il se forme du sulfate acide de méthyle ou acide sulfométhyl-ique, et l'on sait ⁽¹⁾ que ce corps, chauffé dans le vide de la trompe à eau, laisse distiller du sulfate diméthylique à partir de 130° - 140° ; il se scinde en effet suivant l'équation:



L'action de l'alcool méthylique sur le chlorosulfonate est

⁽¹⁾ PETER CLAESSON, *J. pr. Ch.* **19** (1879), 244; A. ULLMANN, 327 (1903), 106; R. LEVAILLANT et L. J. SIMON, *C. R.*, **169** (1919), 140. Dans cette note, au lieu de « au-dessous de 130° - 140° », lire « au-dessus de 130° - 140° ».

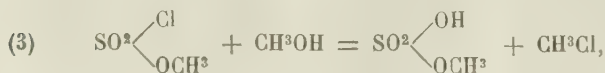
d'ailleurs encore plus complexe ; une partie du gaz chlorhydrique fourni par la réaction (2) réagit sur l'alcool méthylique, et l'eau formée peut attaquer la plupart des corps en présence.

Bref, le chlorosulfonate, au lieu de fournir en sulfate diméthylique un poids presque égal au sien (réaction 2), en produit moins de la moitié, et en grande partie indirectement (réaction 3, et autodécomposition du sulfate acide de méthyle).

391 g. de chlorosulfonate de méthyle, traités comme il vient d'être indiqué, ont fourni à la distillation 50 g. de chlorosulfonate inaltéré, puis 55 g. de sulfate diméthylique passé au-dessous de 100° sous 15 mm. ; ensuite, le bain ayant été porté à 140° et jusqu'à 190°, 95 g. de sulfate diméthylique ont encore distillé ; le résidu (acides sulfurique et sulfométhylque) pesait environ 110 g. La réaction (2) n'ayant produit que 55 g. de sulfate diméthylique au lieu de 378 g. possibles), ne rend compte du phénomène que dans la proportion de 14 à 15 o/o. La part de la réaction (3) est beaucoup plus considérable ; on déduit des chiffres ci-dessus qu'elle atteint 61 o/o, puisqu'il s'est formé environ 205 g. d'acide sulfométhylque.

3° Nous pouvons maintenant interpréter logiquement l'action de l'alcool méthylique sur le chlorure de sulfuryle refroidi. Tout d'abord la réaction (1) fournit du chlorosulfonate de méthyle et de l'acide chlorhydrique ; ces deux composés se dissolvent dans le liquide, où leur concentration va en augmentant tandis que celle du chlorure de sulfuryle diminue. L'alcool méthylique agissant sur le chlorosulfonate et sur l'acide chlorhydrique, l'importance des réactions parasites croît en même temps que celle de la réaction (1) décroît.

Ces réactions parasites sont surtout les suivantes :



et



La réaction (3) est elle-même accompagnée dans une faible mesure de la réaction (2), et l'eau provenant de (5) peut transformer les corps qu'elle rencontre.

4° L'expérience vérifie toutes les conséquences que nous venons d'indiquer. A côté du chlorosulfonate, l'action de l'alcool méthylique sur le chlorure de sulfuryle engendre toujours : *a*) un peu de sulfate diméthylique libre passant au-dessous de 100° sous 15 à 20 mm. ; *b*) une quantité plus importante d'acide sulfométhylique, qui correspond, lorsqu'on chauffe à 130°-140° et jusqu'à 200°, à une nouvelle distillation de sulfate diméthylique avec acides sulfurique et sulfométhylique résiduels.

L'insolubilité de l'acide sulfométhylique dans le tétrachlorure de carbone fournit d'ailleurs un moyen commode pour le mettre en évidence. L'agitation du produit brut de la réaction avec du tétrachlorure conduit à la formation de deux couches ; la majeure partie de l'acide sulfométhylique présent compose, avec un peu de chlorosulfonate de méthyle, la couche supérieure, de volume beaucoup plus faible que la solution inférieure.

Voici une expérience à ce sujet : le produit brut de l'action de 118 g. d'alcool méthylique sur 500 g. de chlorure de sulfuryle a été agité avec son poids de tétrachlorure de carbone. Il s'est formé deux couches : couche supérieure 140 g. ; couche inférieure 742 g. Soumise à la distillation dans le vide, la couche inférieure a donné du tétrachlorure, du chlorosulfonate de méthyle, 16 g. de sulfate diméthylique, et 9 g. d'acides résiduels (SO^4H^2 et SO^4HCH^3). Distillée à son tour, la couche supérieure a fourni 19 g. de chlorosulfonate, puis 40 g. de sulfate diméthylique et 45 g. d'acides résiduels.

L'acide sulfométhylique se dissout au contraire dans l'eau avec grand dégagement de chaleur ; cette solubilité permet

de l'éliminer facilement du produit brut de la réaction, en agitant ce produit avec de la glace pilée. Il faut toutefois employer une quantité de glace suffisante pour éviter un échauffement qui amènerait la décomposition du chloroéther au contact de l'eau.

5° Examinons un mode opératoire simple qui fournit le chlorosulfonate de méthyle avec une rendement de l'ordre de 50 o/o du rendement théorique prévu par l'équation (1).

Dans du chlorure de sulfuryle agité mécaniquement et refroidi entre -10° et -20° , faisons tomber la quantité équimoléculaire d'alcool méthylique. Après addition de tout l'alcool, agitions encore quelque temps, puis laissons le liquide revenir à la température ordinaire. Il se dégage une quantité considérable d'acide chlorhydrique.

Le produit obtenu est distillé dans le vide de la trompe à eau. Le vide ne peut d'abord s'établir à sa valeur normale par suite du départ de composés volatils (HCl , CH_3Cl , SO_2Cl_2). Il se perfectionne dès qu'un peu de liquide est passé. On chauffe progressivement jusqu'à 100° sous 15 à 30 mm. ; en fractionnant quand il ne coule plus rien sensiblement à cette température, on obtient une première fraction A. La température, est ensuite élevée vers 140° , et peu à peu jusqu'à 200° . Il en résulte une seconde fraction B et un résidu C.

La fraction A est la partie principale ; c'est du chlorosulfonate de méthyle à 95 o/o environ ; on y rencontre comme impuretés du chlorure de sulfuryle (passé en tête) et du sulfate diméthylique (passé en queue). Le poids de cette portion A est de 50 à 55 o/o du poids de chlorure de sulfuryle employé. Sa rectification dans le vide donne le chlorosulfonate de méthyle pur (qui passe à 42° sous 16 mm.). La fraction B est du sulfate diméthylique qui contient encore un peu de chlorosulfonate (moins de 5 o/o). Son poids est de 7 à 9 o/o du poids de chlorure de sulfuryle initial. Enfin le résidu C est de l'acide sulfurique retenant une certaine quan-

tité de sulfate acide de méthyle (qui peut aller jusqu'à 35 o/o) ⁽¹⁾.

Voici, par exemple, les résultats de 3 expériences portant chacune sur 500 g. de chlorure de sulfuryle et sur 118 g. d'alcool méthylique ⁽²⁾ :

Poids de liquide brut à distiller	Fraction A	Fraction B	Résidu C
1) »	276 g. ou 55 o/o du SO ² Cl ²	35 g. ou 7 o/o du SO ² Cl ²	43 g. ou 8,6 o/o du SO ² Cl ²
2) 427 g.	275 g. ou 55 o/o du SO ² Cl ²	42 g. ou 8,4 o/o du SO ² Cl ²	40 g. ou 8 o/o du SO ² Cl ²
3) 485 g.	261 g. ou 52 o/o du SO ² Cl ²	40 g. ou 8 o/o du SO ² Cl ²	50 g. ou 10 o/o du SO ² Cl ²

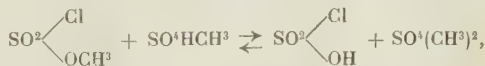
Une perte notable en produits volatils (HCl, CH³Cl, SO²Cl², et même un peu de chlorosulfonate) a lieu pendant la distillation dans le vide.

On peut songer à éliminer les produits volatils en chauffant le liquide pendant quelque temps vers 100° avant sa distillation sous pression réduite. Mais alors la composition du mélange se trouve modifiée par action mutuelle de ses constituants ⁽³⁾ ; finalement la proportion des éthers recuei-

⁽¹⁾ Analyse d'un de ces résidus : SO⁴H² 66,5 o/o ; SO⁴HCH³ 33,5 o/o.

⁽²⁾ Tandis que les deux premières expériences ont été faites avec du SO²Cl² pur, on a, dans la troisième expérience, utilisé un SO²Cl² commercial.

⁽³⁾ La distillation dans le vide révèle la présence d'un peu de chlorhydrine sulfurique. L'acide sulfométhylque réagit, en effet, sur le chlorosulfonate suivant l'équation limitée :



comme on peut le vérifier en chauffant au bain-marie les deux constituants du premier membre (Toutefois la réaction se produit surtout de droite à gauche).

Signalons en outre une déméthylation des éthers par l'acide chlorhydrique dissous dans le liquide qu'on chauffe. Par exemple :



lis n'est plus la même ; on n'obtient par exemple, en chloro-sulfonate, que 40 à 45 o/o du poids de chlorure de sulfuryle, au lieu de 50 à 55 o/o. Par contre, la proportion de sulfate diméthylrique augmente ⁽¹⁾.

6° En pratique, il est avantageux, pour préparer le chloro-sulfonate de méthyle, à partir du chlorure de sulfuryle, de transposer à l'alcool-méthylrique la méthode qu'ont employée Bushong puis Willcox dans le cas de l'alcool éthylique. On obtient alors facilement, en produit pur, un rendement de 60 o/o ⁽²⁾. L'agitation par courant d'air se montre ici supérieure à l'agitation mécanique ordinaire, parce qu'elle élimine partiellement l'acide chlorhydrique au fur et à mesure de sa formation, diminuant ainsi les actions secondaires. Le lavage à l'eau glacée, qui emporte l'acide chlorhydrique restant et le sulfate acide de méthyle, évite encore des réactions parasites pendant le chauffage inévitable qui accompagne la distillation.

La dessiccation du liquide lavé sera effectuée sur sulfate de cuivre ou sulfate de sodium anhydres. L'emploi du chlorure de calcium ou du chlorure de zinc a l'inconvénient de donner lieu à une apparition progressive d'acide chlorhydrique ⁽³⁾ ; il fournit cependant aussi de bons résultats si l'on a soin de ne pas prolonger la dessiccation.

On peut même, sans baisse très sensible du rendement, abandonner simplement le liquide au repos ⁽⁴⁾ après son

⁽¹⁾ Citons une expérience sur 500 g. de chlorure de sulfuryle et 118 g. d'alcool méthylrique. Le produit brut de la réaction a été maintenu à 100° pendant 2 heures, et 8 g. de chlorure de sulfuryle ont distillé. Une distillation dans le vide a ensuite donné 215 g. de chlorosulfonate, c'est-à-dire 43 o/o seulement du poids de chlorure de sulfuryle. En revanche, on a obtenu en sulfate diméthylrique 13 o/o, et en acides résiduels 10 o/o de ce poids.

⁽²⁾ Exemple : 500 g. de chlorure de sulfuryle et 120 g. d'alcool méthylrique ont donné 290 g. de chlorosulfonate.

⁽³⁾ Qui peut déméthyliser le chlorosulfonate.

⁽⁴⁾ Légèrement trouble d'abord, il devient finalement tout à fait limpide. Si l'on est pressé, on peut sans grand inconvénient distiller le liquide tout de suite après son lavage à l'eau.

lavage, sans desséchant spécial. Il réagit peu à peu sur la petite quantité d'eau qu'il contient, la faisant ainsi disparaître.

Il est possible, au moyen d'un solvant neutre comme le tétrachlorure de carbone ⁽¹⁾, d'améliorer encore la technique de Bushong-Willcox. Le chlorure de sulfuryle est dissous dans son poids de tétrachlorure; refroidi par glace et sel, il est traversé par un courant d'air sec. On y fait tomber lentement l'alcool méthylique, puis le mélange réfrigérant est supprimé et le courant d'air maintenu pendant une demi-heure environ. En sortant du mélange réfrigérant, le liquide apparaît parfaitement limpide et ne comporte qu'une seule couche. Mais il se trouble en se réchauffant jusqu'à la température ordinaire, et se divise en deux couches, dont la séparation devient très nette après quelques minutes de repos. Peu importante ⁽²⁾, la couche supérieure est du sulfate acide de méthyle contenant un peu de chlorosulfonate. La couche inférieure est décantée et lavée à l'eau glacée ⁽³⁾. Après l'avoir desséchée ⁽⁴⁾ sur sulfate de sodium ou chlorure de calcium, on la distille dans le vide ⁽⁵⁾. Le rendement

(1) Il atténue les réactions secondaires en modifiant les concentrations des corps réagissant.

(2) Son poids est de l'ordre de 1/30^e à 1/50^e du poids de la couche inférieure.

(3) La quantité de glace nécessaire est ici beaucoup moindre que lorsqu'on opère sans tétrachlorure. L'acide sulfométhylrique cause principalement du dégagement de chaleur, se trouve en effet éliminé en majeure partie dans la couche supérieure.

(4) J'ai dans une expérience, lavé un instant à l'acide sulfurique le liquide qui venait d'être lavé à l'eau glacée, puis, j'ai distillé immédiatement. Le rendement ne s'est trouvé que fort peu abaissé; il est resté de l'ordre de 65 o/o.

(5) On recueille d'abord du tétrachlorure dans un vide peu poussé et dans un récipient refroidi, puis un mélange de tétrachlorure et de chlorosulfonate (fraction 2) dans un vide meilleur, enfin du chlorosulfonate pur (fraction 3) sous 15 mm. par exemple. La fraction 2 est redistillée pour en extraire du chlorosulfonate que l'on joint à la fraction 3. Le rendement est abaissé si l'on chasse le tétrachlorure sous la pression ordinaire.

en chlorosulfonate de méthyle est de l'ordre de 70 o/o (1).

Le rendement reste de l'ordre de 67 o/o si le mélange de glace et de sel est simplement remplacé par de la glace fondante.

De plus grandes dilutions (2) du chlorure de sulfuryle dans le tétrachlorure élèvent encore légèrement le rendement (3). Mais cet avantage ne me semble pas compenser l'inconvénient que présente alors la distillation de très grandes quantités de liquide.

La température à laquelle il faut refroidir dépend des proportions relatives du chlorure de sulfuryle et du tétrachlorure. Pour des poids égaux, on refroidira de préférence par un mélange de glace et de sel. Mais l'on opérera à 0° si le poids de tétrachlorure atteint 2 ou 3 fois celui du chlorure de sulfuryle. Il serait mauvais, pour une dilution assez grande, de refroidir davantage (4).

(1) Six expériences effectuées chacune sur 100 g. de chlorure de sulfuryle dissous dans 100 g. de tétrachlorure, et sur 24 g. d'alcool méthylique, ont donné les résultats suivants :

I) 68 g. de chlorosulfonate, rendement 70 o/o.

II) 66 g. de chlorosulfonate, rendement 68 o/o.

III) 67 g. de chlorosulfonate, rendement 69 o/o.

IV) 68 g. de chlorosulfonate, rendement 70 o/o.

V) 68 g. de chlorosulfonate, rendement 70 o/o.

VI) 68 g. de chlorosulfonate, rendement 70 o/o.

La vitesse avec laquelle on fait tomber l'alcool méthylique a une légère influence sur le rendement. Le temps employé pour cette addition d'alcool a été de 1 h. 1/2 dans l'expérience II, de 2 heures dans l'expérience III, de plus de 3 heures dans les 4 autres essais.

La couche inférieure soumise au lavage à l'eau pesait 170 g. dans l'expérience I, 184 g. dans l'expérience II ; après ce lavage elle était réduite à 165 g. et à 176 g. respectivement dans ces deux expériences. Ici, le lavage à l'eau ne diminue que peu le poids du liquide.

(2) Une variante du procédé consiste à dissoudre également l'alcool méthylique dans du tétrachlorure.

(3) Rendement 71 à 73 o/o pour un poids de tétrachlorure égal à 3 fois celui du chlorure de sulfuryle, et en opérant à 0° (L'une des expériences a porté sur 2 kg. de SO_2Cl_2). Si, dans une seconde opération, on emploie le tétrachlorure récupéré, le rendement monte à 75-80 o/o.

(4) Un rendement de 69 o/o a été obtenu en opérant à 14° (circulation d'eau) et en diluant le SO_2Cl_2 dans 4 fois son poids de CCl_4 .

Que l'on emploie ou non du tétrachlorure, on recueille toujours en queue de distillation une faible quantité de sulfate diméthylque (de 2 à 6 o/o du poids de chlorosulfonate). En tête passe au contraire un peu de chlorure de sulfuryle que le lavage à l'eau glacée a laissé subsister ⁽¹⁾.

Après la réaction, il reste toujours du chlorure de sulfuryle inattaqué. On pourrait alors être tenté d'employer un excès d'alcool méthylique. Il faut s'en garder, car le rendement en chlorosulfonate s'en trouverait diminué, et d'autant plus que l'excès d'alcool serait plus considérable ⁽²⁾. Les proportions des sulfates acide et neutre de méthyle seraient au contraire augmentées ⁽³⁾.

Action de la chlorhydrine sulfurique sur le sulfate acide et sur le sulfate neutre de méthyle. — 1° On sait que le sulfate acide et le sulfate neutre de méthyle peuvent s'obtenir au moyen de la chlorhydrine sulfurique et de l'alcool méthylique ⁽⁴⁾. Versé lentement en quantité équimoléculaire dans

⁽¹⁾ Dans une opération sur 1 kg. de SO^2Cl^2 (sans CCl^4), le produit brut de la réaction a été agité 10 minutes avec de la glace pilée, puis séché. 15 g. de chlorure de sulfuryle ont ensuite distillé, au bain-marie, sous la pression ordinaire.

⁽²⁾ Il est fort possible que cette conclusion ne s'applique pas dans le cas de l'alcool éthylique (Voir les chiffres de la note 1, de la page 8).

⁽³⁾ A ce sujet, citons parmi d'autres, les expériences suivantes :

1° Deux essais comparatifs ont été effectués dans les mêmes conditions d'après le mode opératoire simple décrit au 5°, mais en employant dans le premier la quantité théorique, dans le second, un excès de 1/10^e d'alcool méthylique. Voici les proportions des fractions A et B recueillies :

	Fraction A	Fraction B
Premier essai . . .	55 o/o du SO^2Cl^2	8,4 o/o du SO^2Cl^2
Deuxième essai. . .	52 o/o du SO^2Cl^2	10 o/o du SO^2Cl^2
2° Pour 100 g. de SO^2Cl^2 dissous dans 100 g. de CCl^4 et refroidis par glace et sel, on a employé 30 g. de CH^3OH , au lieu des 24 g. théoriques (donc 1/4 d'alcool en excès). Résultats : rendement 63 o/o en chlorosulfonate distillé, au lieu de 70 o/o : couche supérieure obtenue (SO^2HCH^3) 1/10 ^e du poids de la couche inférieure (au lieu de 1/30 ^e à 1/50 ^e). D'une manière générale, dans le procédé au tétrachlorure, le poids de la couche supérieure croît avec le poids d'alcool méthylique mis en œuvre, et diminue avec lui.		

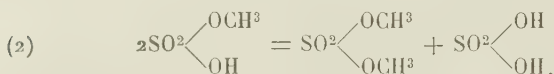
⁽⁴⁾ CLAEISSON, *Ber. d. Chem. Ges.*, 13 1699; *J. pr. Ch.* [2], 19, 244; *Ann. Chem.* ULLMANN (1903), 327, 106.

de la chlorhydrine sulfurique refroidie au-dessous de -5° , l'alcool méthylique réagit selon l'équation :



La chlorhydrine se comporte comme un chlorure d'acide traité par un alcool; l'acide chlorhydrique se dégage et il reste du sulfate acide de méthyle.

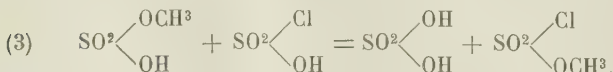
D'autre part, lorsqu'on essaie de distiller dans le vide ce sulfate acide, il se décompose au-dessus de 130° - 140° en sulfate diméthylique qui distille, et en acide sulfurique résiduel.



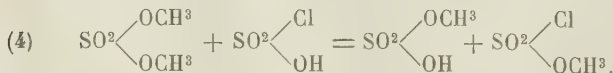
Le rendement en sulfate diméthylique fourni par la succession des réactions (1) et (2) est supérieur à 80 o/o, comme nous l'avons vérifié.

2° Or le sulfate acide ou le sulfate neutre de méthyle peuvent à leur tour subir l'action de la chlorhydrine sulfurique qui les transforme en chlorosulfonate de méthyle. Cette action est lente à la température ordinaire; elle est accélérée par la chaleur, et l'on a intérêt à opérer vers 90° - 100° ⁽¹⁾.

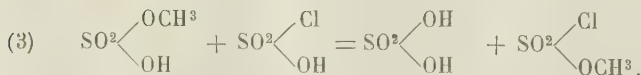
Dans le cas du sulfate acide de méthyle :



Dans le cas du sulfate diméthylique :

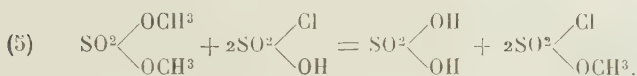


Puis :

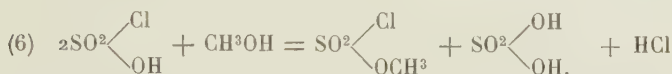


(1) Une déméthylation se manifeste, au-dessus de 100° , par un dégagement de chlorure de méthyle. A 130° , la quantité de gaz dégagée est de l'ordre de 40 cm³ en 5 minutes, pour un mélange de 60 g. de $\text{SO}^2(\text{CH}^3)_2$ avec 100 g. de ClSO^2H .

Ou bien, en une seule équation :



On peut encore dire qu'en opérant convenablement, on obtiendra du chlorosulfonate de méthyle par action de l'alcool méthylique sur la chlorhydrine sulfurique. En combinant (1) et (3), il vient :



En réalité, ces équations ne fournissent des phénomènes qu'une représentation approchée, beaucoup trop simpliste, et inexacte au point de vue quantitatif. On a affaire à des réactions limitées, et la transformation en chlorosulfonate de méthyle n'est que partielle ⁽¹⁾.

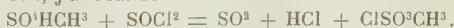
3° Considérons, par exemple, l'action de la chlorhydrine sur le sulfate diméthylique. Il se produit du chlorosulfonate

⁽¹⁾ Dans les réactions (3) et (4), la chlorhydrine agit-elle par sa fonction acide ou par sa fonction chlorure d'acide? Considérons, par exemple, la réaction (3). Doit-on penser qu'elle s'opère par échange du CH^3 de SO^2HCH^3 avec l'H de ClSO^3H , ou bien par échange de l'oxydrile OH de $\text{SO}^2 \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{OCH}^3 \end{array}$ avec le Cl de ClSO^3H ? Il est extrêmement probable que ces deux mécanismes jouent *en même temps*.

¹⁰ Le premier correspond à une réaction générale du groupement — SO^3CH^3 (sulfonate de méthyle), la déméthylation par les acides qui contiennent le groupement — SO^3H (comme l'acide sulfurique), ou par l'acide chlorhydrique.

²⁰ En faveur du second mécanisme j'invoquerai l'action d'un autre chlorure d'acide, le chlorure de thionyle, sur l'acide sulfométhylique.

En mettant ces deux corps en contact à la température du bain-marie bouillant, j'ai réalisé la réaction :



avec un rendement de 42 o/o en chlorosulfonate distillé.

185 g. de chlorure de thionyle ont été versés lentement dans la quantité correspondante de sulfate acide de méthyle chauffé (pendant quelques heures) à 100° et au réfrigérant ascendant. 83 g. de chlorosulfonate pur ont été isolés après deux distillations successives.

Deux causes ont diminué le rendement : a) une déméthylation par l'HCl engendré dans la réaction ; b) une légère perte de SOCl^2 entraîné par les gaz dégagés.

de méthyle. Mais il est facile de vérifier que, si la réaction (4) a lieu surtout de gauche à droite, on peut inversement, en chauffant du chlorosulfonate et du sulfate acide de méthyle au bain-marie, former en petite quantité de la chlorhydrine et du sulfate diméthylque. Dans les deux cas, d'ailleurs, la réaction (3) produit de l'acide sulfurique. On se trouve donc finalement en présence d'un mélange de 5 corps au moins : chlorhydrine sulfurique, sulfate acide, sulfate neutre et chlorosulfonate de méthyle, acide sulfurique.

Ces 5 corps se retrouvent dans l'action de la chlorhydrine sur le sulfate acide de méthyle, la réaction (4) envisagée de droite à gauche produisant un peu de sulfate diméthylque.

4° Décrivons succinctement le mode opératoire. Lorsqu'on verse de la chlorhydrine dans du sulfate acide ou dans du sulfate neutre de méthyle pris à la température ordinaire, on constate un léger échauffement qui peut, par exemple, amener la masse à une quarantaine de degrés. Le mélange est chauffé au bain-marie à 90°-100° pendant quelques heures (de 3 à 6 heures); il est ensuite soumis à la distillation sous pression réduite. Le chlorosulfonate de méthyle commence à passer vers 40° sous 16 mm.; on fractionne vers 50 ou 55° sous 16 mm. (fraction A, chlorosulfonate de méthyle avec un peu de chlorhydrine sulfurique). La distillation est poursuivie; on élève peu à peu la température du bain de chauffe jusque vers 200°; il passe de la chlorhydrine sulfurique accompagnée encore d'un peu de chlorosulfonate, puis du sulfate diméthylque dont une grande partie est fournie par la réaction (2) (auto-décomposition du sulfate acide de méthyle); l'ensemble constitue une fraction B. Le résidu est de l'acide sulfurique retenant opiniâtrement une petite quantité de sulfate acide de méthyle.

En doublant le nombre des fractionnements, on obtiendrait, au lieu d'une fraction A, 2 fractions A₁ (chlorosulfonate sensiblement pur) et A₂ (chlorosulfonate souillé de chlorhydrine), au lieu d'une fraction B, 2 fractions B₁ et B₂

composées surtout, l'une de chlorhydrine, l'autre de sulfate diméthylque (fractionner alors vers 70°-75° sous 15 mm.).

Les rendements obtenus sont, d'une manière générale, meilleurs avec le sulfate neutre qu'avec le sulfate acide de méthyle. Ils dépendent d'ailleurs des proportions des deux substances initiales ; on comprend, en effet, qu'en employant un excès de l'une ou de l'autre de ces deux substances, l'équilibre soit modifié et la quantité de chlorosulfonate augmentée.

Le tableau suivant fixera les idées. En regard du mélange employé figurent les quantités approximatives de chlorosulfonate que l'on peut tirer de la fraction A de distillation.

Mélange	Quantité de ClSO^3CH^3
1 moléc. de $\text{SO}^4(\text{CH}^3)^2$ + 1 moléc. de ClSO^3H	70/100° de molécule
1 moléc. de SO^4HCH^3 + 1 moléc. de ClSO^3H	40/100° de molécule
2 moléc. de SO^4HCH^3 + 1 moléc. de ClSO^3H	50/100° de molécule
1 moléc. de SO^4HCH^3 + 2 moléc. de ClSO^3H	55/100° de molécule
1 moléc. de SO^4HCH^3 + 1 m. 1/2 de ClSO^3H	52 à 55/100° de mol.

La fraction B — d'abord composée surtout de chlorhydrine et de sulfate diméthylque, — peut à son tour être traitée comme le mélange initial ; elle fournira encore du chlorosulfonate.

Il est avantageux, au point de vue du rendement, d'effectuer une série d'opérations en utilisant chaque fois (à partir de la seconde opération) la portion B provenant de l'opération précédente ; on lui incorpore une nouvelle quantité de sulfate de méthyle (acide ou neutre) et de chlorhydrine. Il est bon d'ailleurs d'employer un excès de chlorhydrine.

5° Voici, par exemple, comment l'on pourra procéder avec le sulfate acide de méthyle (¹).

(¹) J'ai également, dans une expérience, fait agir, à 70°, 2 molécules de chlorhydrine sur 1 molécule de sulfométhylate de potassium SO^4KCH^3 . Une distillation lente dans le vide m'a fourni 70/100° de molécule de chlorosulfonate de méthyle.

Première opération. — Une molécule de sulfate acide de méthyle réagit sur 1 mol. 5 de chlorhydrine sulfurique (excès initial utile).

Deuxième opération. — La portion B, de la première opération, est incorporée à 1 molécule de sulfate acide de méthyle et à 1 molécule de chlorhydrine.

Troisième opération. — La portion B, de la seconde opération, est incorporée à une nouvelle molécule de sulfate acide de méthyle et à une nouvelle molécule de chlorhydrine.

Et ainsi de suite.

Dans ces conditions, on recueille dans chaque opération, à partir de la seconde, plus de 90/100^e de molécule en chlorosulfonate brut (fraction A), d'où l'on tirera environ 80/100^e de molécule de chlorosulfonate pur.

Dans une série de 4 opérations ainsi conduites, on a mis en œuvre 6 kg. 800 de chlorhydrine industrielle à 90 o/o (dont 3 kg. 200 ont servi à fabriquer SO^4HCH^3) et 920 g. d'alcool méthylique pur à 99°; on a recueilli 3 kg. 130 de chlorosulfonate brut, dont on a extrait 91 o/o de chlorosulfonate pur.

Dans une autre série de 9 opérations, conduites d'une manière analogue, mais avec un excès initial de sulfate acide de méthyle, on a utilisé 2 kg. 125 de chlorhydrine pure (dont 1 165 g. ont servi à fabriquer SO^4HCH^3) et 330 g. d'alcool méthylique pur à 99°. 925 g. de chlorosulfonate brut ont été obtenus; ils ont fourni 850 g. de chlorosulfonate pur.

Le rendement est naturellement amoindri si l'on emploie, au lieu d'alcool méthylique pur, le méthylène à 98°; 21 kg. 4 de chlorhydrine et 2 kg. 750 de ce méthylène ont fourni en 5 opérations 8 kg. 130 de chlorosulfonate à 90 o/o.

Le chlorosulfonate brut renferme de la chlorhydrine sulfurique qui lui communique la propriété de fumer au contact de l'air. On le purifiera par l'une ou l'autre des 2 méthodes suivantes, la première plus rapide, la seconde plus

parfaite. Dans les 2 cas, le liquide résultant ne fume plus du tout à l'air.

Première méthode. — Agiter le liquide au contact de sel marin fondu et pulvérisé, avec lequel la chlorhydrine forme du chlorosulfonate de sodium $\text{SO}^2 \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{ONa} \end{smallmatrix}$; il se dégage de l'acide chlorhydrique. Distiller ensuite sous pression réduite.

Deuxième méthode. — Agiter le liquide avec un mélange d'eau et de glace, qui détruit intégralement et instantanément la chlorhydrine sulfurique, sans décomposer le chlorosulfonate. Dessécher sur sulfate de sodium anhydre. Terminer par une distillation, soit dans le vide, soit même sous pression ordinaire.

Préparation pratique du chlorosulfonate de méthyle à partir du sulfate diméthylique. — La chlorhydrine sulfurique et le sulfate diméthylique sont deux produits commerciaux à bon marché, qui peuvent être utilisés avantageusement pour préparer du chlorosulfonate de méthyle.

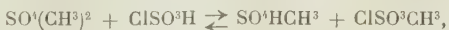
On emploiera un appareil à distillation sous pression réduite (trompe à eau); le ballon sera utilement muni d'une petite colonne. Le récipient destiné à recueillir le chlorosulfonate, à la suite du réfrigérant à eau, pourra être refroidi par de la glace.

Nous étudierons d'abord le cas (1^{er} cas) où l'on mélange les corps réagissant dans les proportions indiquées par la réaction ⁽¹⁾ :

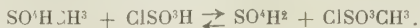


Nous verrons ensuite brièvement l'influence d'un excès de chlorhydrine (2^e cas), ou de sulfate diméthylique (3^e cas).

(1) Comme on l'a vu, cette réaction résulte des deux réactions limitées :



et :



Premier cas. — Proportions : 1 molécule de $\text{SO}^4(\text{CH}^3)^2$ pour 2 molécules de ClSO^3H .

Introduire le sulfate diméthylique dans le ballon à distillation, puis y verser la chlorhydrine en agitant. La température s'élève d'une quinzaine de degrés.

Chauffer ensuite le mélange au bain-marie vers 90° - 100° pendant 3 à 5 heures (Si l'on dépassait 100° , un dégagement appréciable de chlorure de méthyle se produirait).

Laisser refroidir vers 50° avant de commencer la distillation. Faire le vide et chauffer doucement au bain de paraffine. Le vide, qui ne dépasse pas d'abord 30 mm. de mercure, se perfectionne rapidement dès qu'il est passé quelques gouttes de liquide, et atteint, par exemple, 15 mm. Le chlorosulfonate de méthyle brut passe très facilement. Elever peu à peu la température du bain de chauffe; prendre tout ce qui distille jusqu'à 57° environ sous 15 à 16 mm. (ou jusqu'à ce que le bain étant porté à 90° , la vitesse de distillation devienne très faible sous 15 à 16 mm.).

On recueille ainsi un liquide incolore, fumant à l'air (*Fraction A*, ou chlorosulfonate de méthyle brut).

Après avoir ainsi fractionné (*et seulement si l'on désire améliorer le rendement*), continuer la distillation en prenant tout ce qui passera ensuite $[\text{ClSO}^3\text{CH}^3, \text{ClSO}^3\text{H}, \text{SO}^4(\text{CH}^3)^2]$, et en élevant peu à peu la température du bain jusqu'à 205° . A la fin, le sulfate diméthylique (provenant de la décomposition ⁽¹⁾ du sulfate acide de méthyle formé) ne passe plus que très lentement. On obtient ainsi la *fraction B*.

Maintenir cette fraction B quelques heures au bain-marie à 90° - 100° . Puis la distiller à son tour dans le vide, en prenant ce qui se passera jusqu'à 60° environ sous 15 à 16 mm. On obtient ainsi la *fraction C*, de composition analogue à la fraction A (chlorosulfonate de méthyle brut). Importance relative des fractions A et C : environ 1 de C pour 5 de A.

(1) $2\text{SO}^4\text{HCH}^3 \rightleftharpoons \text{SO}^4(\text{CH}^3)^2 + \text{SO}^4\text{H}^2$.

Traitement des fractions A et C (c'est-à-dire purification du ClSO^3CH^3 brut obtenu). — On peut les mélanger ou les traiter séparément. Laisser le chlorosulfonate de méthyle brut en contact pendant une nuit avec du sel marin fondu et pulvérisé ($1/10^e$ en poids du produit à purifier, par exemple). L'impureté chlorhydrique sulfurique réagit sur le sel en formant de l'acide chlorhydrique et du chlorosulfonate de sodium. Faire ensuite le vide à froid au-dessus du liquide. Distiller dans le vide. La distillation peut s'effectuer au bain-marie; chauffer peu à peu jusqu'à 95° - 100° . Prendre tout ce qui passe (après avoir séparé, si l'on veut, une faible tête souillée d' HCl). Le chlorosulfonate ainsi purifié est suffisamment pur pour la plupart des besoins (il est à plus de 98 o/o); bien incolore, il ne fume pas sensiblement à l'air.

Rendement. — En ne traitant que la fraction A, on obtient déjà en chlorosulfonate purifié, un rendement de 60 à 65 o/o par rapport à la réaction théorique (I). En traitant de plus la fraction C, on fait monter le rendement à 75-80 o/o.

Purification complète du chlorosulfonate. — Si l'on a besoin de chlorosulfonate absolument pur, débarrassé de toute trace de chlorhydrique, on agite le produit purifié (¹) avec de l'eau glacée, on décante et l'on sèche sur SO^4Na^2 ou sur SO^4Cu anhydres. Finalement on distille dans le vide (P. E. du ClSO^3CH^3 : 42° sous 16 mm.).

Compte rendu d'une expérience. — 315 g. (2,5 mol.-g.) de $\text{SO}^4(\text{CH}^3)^2$ et 585 g. (5 mol.-g.) de ClSO^3H ont été mis en œuvre. Lors du mélange des deux liquides, leur température s'est élevée de 16° . Après chauffage pendant 4 h. $1/2$ à 90° - 100° , on a laissé refroidir à 50° , puis distillé sous 16 mm. Fraction A recueillie, 503 g.; fraction B, 191 g. de liquide

(¹) On peut aussi, pour supprimer une distillation, agiter avec de l'eau glacée le produit brut (fractions A et C) qui a séjourné une nuit sur le sel marin fondu, dessécher et distiller ensuite dans le vide.

encore bien lacrymogène et fumant fortement à l'air; fraction C, 103 g.

Par distillation sur sel fondu, la fraction A a fourni 440 g. et la fraction C 84 g. de chlorosulfonate purifié ne fumant plus à l'air. Au total, 524 g. de produit purifié. 5 mol.-g. de chlorosulfonate pèseraient 652 g. 5; le rendement en chlorosulfonate purifié est $\frac{524}{652,5} = 0,80$, c'est-à-dire 80 o/o.

Deuxième cas. Excès de chlorhydrine. — Un excès de chlorhydrine améliore le rendement calculé par rapport au sulfate diméthylque, et il est recommandable en pratique d'employer environ 2 mol. 1/2 de chlorhydrine pour une de sulfate. Le rendement en produit purifié monte alors vers 85 o/o.

Compte rendu d'une expérience. — Elle a porté sur 315 g. (2,5 mol.-g.) de $\text{SO}^4(\text{CH}^3)^2$ et sur 731 g. (6,25 mol.-g. = $2,5 \times 2,5$) de ClSO^3H . Lors du mélange, élévation de température de 14°. Après 5 heures de chauffage vers 90°, refroidissement à 50°, puis distillation sous 16 mm.

Fraction A, 537 g.; fraction B, 257 g.; fraction C, 159 g. L'ensemble des fractions A et C, rectifié sur sel, a fourni 568 g. de produit purifié. Rendement $\frac{568}{652,5} = 0,87$, c'est-à-dire 87 o/o.

Troisième cas. Excès de sulfate diméthylque. — Il s'est montré moins avantageux, au point de vue du rendement global, que l'excès de chlorhydrine. On peut y avoir recours cependant quand on ne désire pas traiter la fraction B pour obtenir C, et qu'on se limite à A. La fraction A est alors un peu plus abondante et plus exempte de chlorhydrine (Redistiller sur très peu de sel).

Dans une expérience portant sur 1 molécule de $\text{SO}^4(\text{CH}^3)^2$ pour une molécule de ClSO^3H , on a obtenu, à partir de la fraction A seule, un rendement de 70 o/o en chlorosulfonate purifié (Rendement calculé par rapport à la chlorhydrine).

En résumé, c'est le procédé avec excès de chlorhydrine qui le plus avantageux ⁽¹⁾.

Propriétés physiques du chlorosulfonate de méthyle. — Le chlorosulfonate de méthyle est un liquide incolore, très violemment lacrymogène, qui bout à 42° sous 16 mm. Quand il est pur, il bout sans décomposition sous la pression ordinaire, à 134°-135° sous 760 mm., se distinguant ainsi de son homologue le chlorosulfonate d'éthyle. On peut le congeler à l'aide d'un mélange de neige carbonique et d'acétone, il fond vers - 70°. Son indice de réfraction pour la raie D est 1,4138 à 18°, ou 1,414 à 17°.

Il est miscible à un grand nombre de liquides organiques, tétrachlorure de carbone, chloroforme, pentachloréthane, benzène, éther de pétrole ⁽²⁾. Il est également miscible à la chlorhydrine sulfurique, au chlorure de sulfuryle, au sulfate diméthylque, au sulfate acide de méthyle, mais pas à l'acide sulfurique ⁽³⁾.

Une série de mesures ⁽⁴⁾, effectuées par la méthode du flacon, m'ont permis de dresser le tableau suivant, relatif aux densités $d_4^{t_0}$ du chlorosulfonate de méthyle, entre 0° et 25°,

⁽¹⁾ J'ai, en 1925, communiqué ce qui précède à M. Frèrejacque. Dans sa thèse (*Faculté des Sciences de Paris*, série A, n° 1244, n° d'ordre 2.113, avril 1930), M. Frèrejacque indique (p. 10) comment il a utilisé la méthode et quels résultats il a obtenus.

⁽²⁾ Il se mélange aussi au chlorure de soufre S²Cl² ou au sulfure de carbone CS². Le sulfate diméthylque est au contraire sensiblement insoluble dans l'éther de pétrole, dans le chlorure de soufre, ou dans le sulfure de carbone.

⁽³⁾ Si l'on prolonge le contact avec cet acide, il y a réaction chimique (formation de sulfate acide de méthyle et de chlorhydrine sulfurique).

⁽⁴⁾ Ces mesures ont porté sur 2 échantillons de chlorosulfonate de méthyle d'origine différente. Le premier provenait de l'action de la chlorhydrine sulfurique sur le sulfate acide de méthyle. Dosage de chlore à la chaux : substance 0 g. 3921; AgCl recueilli 0 g. 4300. Cl 0/0 théorique 27,20; trouvé 27,12.

Le deuxième provenait de l'action de l'alcool méthylique sur le chlorure de sulfuryle en présence de tétrachlorure de carbone. Dosage de chlore à la chaux : subst. 0,5241; AgCl, 0,5764; Trouvé 0/0 : Cl, 27,20.

par rapport à l'eau à 4°. L'erreur possible sur chacune des densités est probablement inférieure à 3 ou 4 unités du 4^e ordre après la virgule.

Température t°	$d_{4^{\circ}}$	Différences	
0°	1,5145	0,0078	La variation moyenne par degré entre 0° et 25° est 0,00156
5	1,5067	0,0078	
10	1,4989	0,0078	
15	1,4911	0,0079	
20	1,4832	0,0078	
25	1,4754		

Voici un second tableau, dans lequel figurent seulement 3 décimales pour chaque densité :

Température t°	$d_{4^{\circ}}$	Température t°	$d_{4^{\circ}}$
0°	1,515 par excès	15°	1,491 par défaut
5	1,507 par excès	20	1,483 par défaut
10	1,499	25	1,475 par défaut

Variation pour 5° : 0,008 ; variation par degré : 0,0016.

Action du chlorosulfonate de méthyle sur l'acétate de méthyle ; action du sulfate diméthylque sur le chlorure d'acétyle. — 1° M. Frèrejacque a montré.⁽¹⁾ que les arylsulfonates de méthyle RSO^3CH^3 , dont le plus simple est le benzènesulfonate de méthyle $\text{C}^6\text{H}^5.\text{SO}^3\text{CH}^3$, peuvent s'obtenir en faisant agir à chaud le chlorosulfonate de méthyle sur les carbures aromatiques RH.

J'ai, en série grasse, réalisé une action du même genre, en mettant en contact le chlorosulfate et l'acétate de méthyle.

(¹) M. FRÈREJACQUE, *Thèse* (Paris, Faculté des Sciences, série A, n° 1244, n° d'ordre 2 113, avril 1930), chapitre premier.

Dans une molécule de chlorosulfonate de méthyle chauffée dans un bain porté à 140°-160°, et additionnée d'un fragment de chlorure de zinc anhydre (catalyseur) introduisons lentement (en 2 ou 3 heures) un peu plus d'une molécule d'acétate de méthyle.

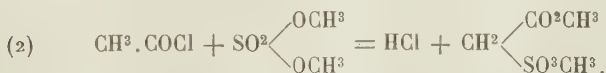
La réaction suivante se produit :



Elle engendre l'éther diméthylque de l'acide sulfoacétique.

Agitons le liquide refroidi avec de l'eau glacée; une partie se dissout, une autre partie se rassemble en une couche inférieure. Décantons cette couche, et après l'avoir additionnée d'éther anhydre, séchons-la sur chlorure de calcium. Distillons ensuite sous pression réduite; après une tête, nous recueillons, entre 155° et 165° sous 21 mm., le sulfoacétate diméthylque, avec un rendement ⁽¹⁾ de 25 à 30 o/o par rapport à l'équation (1). Une redistillation fournit le produit entièrement pur; on n'y trouve pas trace de chlore; un essai au sodium y met au contraire en évidence une assez grande quantité de soufre.

2° Le même composé prend naissance quand on fait réagir le chlorure d'acétyle sur le sulfate diméthylque ⁽²⁾.



Dans une molécule de sulfate diméthylque additionnée d'un fragment de chlorure de zinc, et chauffée à 140°-150°, introduisons lentement un peu plus d'une molécule de chlo-

(¹) Signalons, parmi les actions secondaires qui diminuent le rendement, une déméthylation par l'acide chlorhydrique engendré dans la réaction (1).

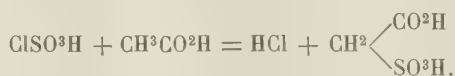
(²) Kämmerer et Carius (*A.* 131, 165) ont depuis longtemps préparé l'acide sulfoacétique à partir du chlorure d'acétyle et du sulfate diargentique SO^4Ag^2 chauffé à 120°. La réaction qui a lieu entre ces deux substances est évidemment parallèle à la réaction (2).

rure d'acétyl. La réaction (2) se produit ; en même temps du chlorure de méthyle se dégage (déméthylation par l'acide chlorhydrique engendré). Après refroidissement, le liquide, lavé à l'eau glacée, donne une couche inférieure que l'on sèche sur sulfate de sodium ou sur chlorure de calcium. Une distillation dans le vide fournit une fraction 155°-165° sous 20 à 22 mm. Rendement 20 à 25 o/o par rapport à l'équation (2). Une redistillation conduit au produit entièrement pur (1).

3° Obtenu par l'une ou l'autre de ces deux méthodes, le sulfoacétate diméthylque est un liquide incolore, sensiblement inodore, qui bout à 157° sous 21 à 22 mm. (2). Sa densité est $d_{0^{\circ}}^{20^{\circ}} = 1,3935$ ou $d_{0^{\circ}}^{21^{\circ}} = 1,370$ (variation 0,0011 par degré). Indice $n_D^{21^{\circ}} = 1,439$.

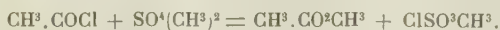
Analyse. — Subst. 0,1813 ; CO₂, 0,1886 ; H₂O, 0,0779 ; Trouvé o/o : C, 28,37 ; théorique (pour C⁴H⁸O³S) 28,54 ; Trouvé o/o ; H, 4,81 ; théorique 4,80.

4° L'action du chlorosulfonate de méthyle sur un carbure aromatique comme le benzène, ou sur l'acétate de méthyle, est parallèle à celle qu'exerce la chlorhydrine sulfurique sur ce carbure ou sur l'acide acétique. On connaît, par exemple, l'un des modes d'obtention de l'acide sulfoacétique (3) :



Des réactions analogues ont lieu entre la chlorhydrine et les acides propioniques, butyriques, etc.

(1) Les réactions (2) et (1) se ramènent l'une à l'autre au moyen de l'équation suivante, lue soit de gauche à droite, soit de droite à gauche :



Il n'est d'ailleurs pas impossible que cette réaction soit limitée et intervienne réellement dans les deux sens.

(2) On le saponifie facilement par chauffage avec une solution de soude. Nous avons vérifié qu'il se dissout alors en fournissant de l'alcool méthylique.

(3) A 140° BAUMSTARK, A. 140,8 ; STILLICH, J. pr. [2], 73, 539.

Il est donc raisonnable de prévoir que les réactions (1) et 2) qui mettent en jeu respectivement le chlorosulfonate et le sulfate neutre de méthyle, s'étendront aux éthers méthyliques ou aux chlorures des acides propioniques, butyriques, etc., etc.

Une seconde généralisation apparaît, si l'on envisage, en place des dérivés méthyliques, d'autres éthers chlorosulfoniques ou sulfuriques assez robustes vis-à-vis de la chaleur, tels le chlorosulfonate et le sulfate neutre de β -chloréthyle...

Bref, il y a là une voie ouverte.

III. — AUTRES ÉTHERS DE LA CHLORHYDRINE SULFURIQUE

Chlorosulfonate de propyle normal (1). $\text{ClSO}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Il se prépare facilement en faisant réagir en proportions équimoléculaires l'alcool propylique normal et le chlorure de sulfuryle SO_2Cl_2 . La technique à employer est en substance la même que pour les chlorosulfonates d'éthyle (Bushong-Willcox) ou de méthyle : faire tomber peu à peu l'alcool dans le chlorure de sulfuryle refroidi par glace et sel et agité par courant d'air, laver au mélange d'eau et de glace, dessécher sur SO_4Na^2 ou sur SO_4Cu , puis distiller dans le vide au-bain-marie. Le chlorosulfonate passe vers $71^\circ\text{--}73^\circ$ sous 22 mm. ; pendant la distillation le liquide mis en œuvre noircit progressivement ; il finit par se décomposer avec dégagement gazeux. Le rendement en chlorosulfonate distillé est de l'ordre de 65 à 70 o/o. Voici, par exemple, les résultats de 7 expériences (2) à ce sujet :

(1) C'est en 1920 que ce corps est apparu dans la littérature chimique. STEINKOPF, MIEG et HEROLD, *Ber. d. chem. Gesells.*, 53, 1144, l'ont obtenu par SO_2Cl_2 et $\text{C}^3\text{H}_7\text{OHn.}$ sous forme d'un liquide bouillant à $70^\circ\text{--}72^\circ$ sous 20 mm. Je l'ai, de mon côté, préparé dès 1919, sans rien publier d'ailleurs à son sujet avant 1928.

(2) Dans l'expérience I, la réaction a fourni 303 g. de liquide qui, après agitation avec de l'eau glacée, ont donné une couche inférieure (légèrement trouble) de 282 g., que l'on a desséchée sur SO_4Na^2 . Dans l'expérience III, le poids de la couche inférieure atteignait 413 g.

	Poids de SO^2Cl^2 employé	Poids d'alcool propylique	Poids de $\text{ClSO}^3\text{C}^3\text{H}^7$ obtenu	Rendement
I. . . .	270 g.	120 g.	215 g.	67 o/o
II . . .	405 g.	180 g.	320 g.	68 o/o
III . . .	405 g.	180 g.	315 g.	66 o/o
IV . . .	405 g.	180 g.	628 g. pour les 2 expériences	66 o/o
V	405 g.	180 g.		66 o/o
VI	405 g.	180 g.		66 o/o
VII . . .	810 g.	360 g.	621 g.	65 o/o

Il y a intérêt à distiller assez rapidement ⁽¹⁾, pour diminuer la durée d'un chauffage qui tend à décomposer le liquide. Le rendement peut dépasser 70 o/o si l'on distille par petites portions successives. La dessiccation ne doit pas être trop prolongée (pas plus d'une demi-journée à une journée), si elle a lieu à la température ordinaire ; au bout d'une huitaine de jours la distillation pourrait devenir à peu près impossible, à moins que le liquide n'ait été conservé dans une glacière. Le corps obtenu est entièrement redistillable sans décomposition sensible sous 15 à 25 mm.

Les 628 g. de chlorosulfonate provenant des expériences IV et V ont été soigneusement rectifiés sous 4 mm. 5 environ et, c'est en utilisant le cœur de cette distillation que l'on a déterminé les propriétés physiques. Le chlorosulfonate de propyle normal est un liquide incolore et lacrymogène, soluble dans l'éther ordinaire et dans l'éther de pétrole. Il bout à 65° sous 15 mm., à 68° sous 18 mm., à 71°-72° sous 22 mm., ou à 44°-45° sous 4 mm. 5 environ. Son indice de réfraction est $n_D^{19.5} = 1,4214$, et sa densité $d_0^0 = 1,310$, ou $d_0^{17.5} = 1,288$ (variation de la densité 0,0012 par degré).

Il se décompose peu à peu, à la température ordinaire, en brunissant avec dégagement d'acide chlorhydrique et forma-

(1) Sans toutefois élever la température du bain au-dessus de 90°, si possible.

tion d'une résine noire. On évitera de le chauffer quelque temps au-dessus de 90° , sa décomposition pouvant alors devenir violente. Il se conserve au contraire parfaitement à 0° ; j'en ai gardé ainsi plusieurs mois en tube scellé sans aucune altération.

Dosage de chlore (à la chaux). — Subst. 0,4779; AgCl, 0,4345. Trouvé o/o : Cl, 22,49; théorique, 22,36 pour $\text{ClSO}^3\text{C}^3\text{H}^7$.

Chlorosulfonates des alcools primaires normaux

$\text{C}_n\text{H}^{2n+1}\text{OH}$ en C^4 , C^5 , C^6 , C^7 .

Ils s'obtiennent en appliquant la technique de Bushong-Willcox à l'action de ces alcools sur le chlorure de sulfuryle.

1° Chlorosulfonate de butyle normal,

$\text{ClSO}^3.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^3$.

135 g. de chlorure de sulfuryle et 74 g. d'alcool butylique normal ont fourni 133 g. de chlorosulfonate ⁽¹⁾ passés à 76° - 79° sous 13 à 14 mm. Rendement 77 o/o. Le distillat avait la densité $d_0^0 = 1,251$ et l'indice $n_D^{13} = 1,429$.

Dans une seconde opération, 240 g. du même corps ont été préparés. Ils ont été redistillés sous 3 mm. environ; les propriétés physiques du cœur de cette redistillation ont été déterminées. Le chlorosulfonate de butyle normal est un liquide incolore, lacrymogène, qui bout à 76° - 77° sous 13 mm., ou à 59° sous 3 mm. environ. Sa densité est $d_0^0 = 1,250$, ou $d_0^{22} = 1,225$ (variation 0,00114 par degré). Indice de réfraction $n_D^{23.4} = 1,4245$.

Analyse. — I) C et H: subst. 0,1091; CO^2 , 0,1110; H^2O 0,0522.

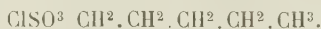
(1) Le sulfate de sodium ayant servi à la dessiccation a été agité avec du chloroforme que l'on a joint, après filtration, au liquide à distiller. On a opéré de même avec du tétrachlorure de carbone, dans la préparation des chlorosulfonates d'amyle, d'hexyle, d'heptyle.

Trouvé o/o : C, 27,75 ; H, 5,35 ; théorie o/o : C, 27,81 ; H, 5,25.

II) S. : subst. 0,3491 ; SO^4Ba , 0,4719. Trouvé o/o : S, 18,57 ; théorique, 18,58.

III) Cl (dosage à la chaux) : subst. 0,2988 ; AgCl , 0,2504. Trouvé o/o : 20,73 ; théorique, 20,54.

2° Chlorosulfonate d'amylique normal,



Dans un premier essai, 40 g. d'alcool amylique normal et 62 g. de chlorure de sulfuryle ont donné (en distillant sous 4 mm.) 67 g. 5 de chlorosulfonate. Dans un second essai, 50 g. du même corps ont été obtenus à partir de 29 g. d'alcool amylique et de 45 g. de chlorure de sulfuryle. Dans les deux cas, le rendement atteignait 80 o/o.

Le chlorosulfonate d'amylique normal est un liquide incolore, lacrymogène, bouillant à 75°-76° sous 4 mm. environ, ou à 67° sous 2 mm. 1/4 environ. Sa densité est $d_{0^\circ}^{0^\circ} = 1,206$, ou $d_{0^\circ}^{19^\circ} = 1,185$ (variation 0,00107 par degré). Indice de réfraction $n_D^{19^\circ} = 1,430$.

Dosage de chlore (à la chaux). — Subst. 0,6258 ; AgCl , 0,4832. Trouvé o/o : Cl, 19,10 ; théorique, 19,00 pour $\text{ClSO}^3\text{C}^5\text{H}^{11}$.

L'alcool amylique normal employé a été préparé par action du polyoxyméthylène sur le bromure de butylmagnésium⁽¹⁾. J'ai, en outre, dans cette action, isolé du formal diamylique $\text{CH}^2(\text{O}.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^3)^2$, liquide bouillant à 99°-101° sous 14 mm., de densité $d_{0^\circ}^{0^\circ} = 0,855$, ou $d_{0^\circ}^{23^\circ} = 0,837$ (variation par degré 0,00078). Indice de réfraction $n_D^{24^\circ} = 1,4145$.

Analyse du formal. — Subst. 0,2060 ; CO^2 , 0,5280 ; H^2O , 0,2351. Trouvé o/o : C, 69,90 ; H, 12,77. Théorie pour $\text{C}^{14}\text{H}^{24}\text{O}^2$ o/o : C, 70,14 ; H, 12,85

Le formal diamylique se prête facilement à la « méthano-

(¹) FOURNIER, *Bull. Soc. Chim.* [3], 35, 623.

lyse » ; on le dissout dans un grand excès d'alcool méthylique contenant un peu de gaz chlorhydrique, et l'on maintient pendant quelques heures à l'ébullition au réfrigérant ascendant ; par distillation le liquide fournit ensuite l'alcool amylique correspondant au formal.

3° *Chlorosulfonate d'hexyle normal,*



J'ai préparé de l'alcool hexylique normal en faisant agir le poly-oxy-méthylène sur le bromure d'amylmagnésium. Après la distillation de l'alcool hexylique libre, le liquide résiduel a été soumis à la méthanolyse ; on en a tiré une nouvelle quantité d'alcool hexylique. Au total, le rendement en alcool hexylique pur a été de 50 o/o du rendement théorique.

Avec 12 g. de cet alcool, j'ai préparé, par action sur le chlorure de sulfuryle, 18 g. de chlorosulfonate d'hexyle normal (Rendement 77 o/o). Ce composé est un liquide incolore, lacrymogène, qui bout à 81° sous 2 mm. 5 environ. Sa densité est $d_0^{60} = 1,178$, ou $d_0^{22} = 1,156$ (variation 0,0010 par degré). Indice de réfraction $n_D^{13} = 1,437$, ou $n_D^{22} = 1,4335$.

Dosage de chlore (à la chaux). — Subst. 0,7114 ; AgCl, 0,5110. Trouvé o/o : Cl, 17,77 ; théorique, 17,67.

4° *Chlorosulfonate d'heptyle normal,*



116 g. d'alcool heptylique et 135 g. de chlorure de sulfuryle ont fourni 80 g. de chlorosulfonate passé à 90°-92° sous 2 mm. 5 à 3 mm. (Rendement, 37 o/o). Le rendement a été limité par une décomposition qui a mis fin à la distillation ; il aurait sans doute pu atteindre 70 à 80 o/o dans un vide plus poussé.

Le chlorosulfonate d'heptyle normal, liquide incolore et lacrymogène, a pour densité $d_{0^{\circ}}^0 = 1,138$, ou $d_{0^{\circ}}^{20^{\circ}} = 1,119$ (variation 0,00098 par degré). Indice de réfraction $n_D^{15^{\circ}} = 1,439$.

Dosage de chlore (à la chaux). — Subst. 0,5002 ; AgCl, 0,3357. Trouvé o/o : Cl, 16,60 : théorique, 16,52.

Stabilités (ou fragilités) relatives des chlorosulfonates des alcools primaires normaux. — Elles peuvent être appréciées en observant : 1^o comment se conduit en fonction du temps le chlorosulfonate abandonné à la température ordinaire ; 2^o sa décomposition plus ou moins facile sous l'action de la chaleur.

Considérons donc les chlorosulfonates des 7 premiers alcools primaires normaux $C^nH^{2n+1}OH$. Seul, parmi eux, le chlorosulfonate de méthyle mérite d'être qualifié de stable. Il se conserve indéfiniment à 20°-25°, reste parfaitement incolore, et ne présente, au bout de plusieurs années, aucune trace de vieillissement ⁽¹⁾ ; on a vu qu'il distille sans décomposition sous la pression atmosphérique ; enfin, je n'ai pu le décomposer de manière appréciable en le maintenant à l'ébullition, au réfrigérant ascendant, pendant 8 heures, dans un bain porté à 150°-180°.

Le chlorosulfonate d'éthyle est déjà moins robuste. Après quelques mois de conservation, il montre un brunissement qui va en s'accroissant, et il se charge d'acide chlorhydrique. Willcox ⁽²⁾ a constaté que ce composé ne peut être distillé sous la pression ordinaire, et que, vers 160°, il se décompose rapidement, laissant pour résidu une masse goudronneuse.

Beaucoup plus fragile apparaît le chlorosulfonate de propyle normal. Conservé vers 20°, il jaunit déjà 4 ou 5 jours après sa distillation, puis émet du gaz chlorhydrique qui fait bientôt sauter le bouchon du flacon qui le renferme. Un

⁽¹⁾ En flacons bien bouchés ou en tubes scellés.

⁽²⁾ WILLCOX, *Am.*, 32 (1904), 471.

épais goudron brun se sépare peu à peu au fond du liquide ; et, même à 10° - 15° , la décomposition est déjà très avancée au bout d'un mois. Porté vers 100° , le chlorosulfonate de propyle se décompose vivement, après peu de temps, en dégageant des torrents de gaz ⁽¹⁾.

La stabilité des chlorosulfonates diminue donc beaucoup quand on passe du méthyle au propyle ; on pouvait alors s'attendre à ce que les homologues supérieurs fussent encore moins stables. Il n'en est rien ; les chlorosulfonates de butyle normal, d'amyle normal, d'hexyle normal, d'heptyle normal sont moins fragiles que le chlorosulfonate de propyle. Dans la série des 7 premiers éthers chlorosulfoniques des alcools normaux $C^nH^{2n+1}OH$, la stabilité passe par un minimum ⁽²⁾ (ou la fragilité par un maximum) pour $n = 3$.

Comparés au chlorosulfonate de propyle, les chlorosulfonates de butyle, d'amyle, d'hexyle, d'heptyle opposent à la décomposition une plus grande inertie chimique. Ils restent toutefois beaucoup moins stables que le chlorosulfonate

⁽¹⁾ Dès qu'il a subi un commencement d'altération, le chlorosulfonate de propyle devient difficile à distiller, sa décomposition s'accéléralant bientôt sous l'action de la chaleur. Un échantillon, d'abord pur, est quasi indistillable quand il est resté 8 ou 15 jours à la température ordinaire ; pour en tirer à nouveau du chlorosulfonate pur, il faut avant de le distiller, le laver à l'eau glacée et le sécher sur SO^2Na^2 . Si l'on prolonge une distillation de chlorosulfonate de propyle, il arrive un moment où sa décomposition, après brunissement, empêche de continuer l'opération ; le seul moyen de sauver le liquide résiduel est alors de le refroidir rapidement, puis de le traiter par l'eau glacée. — Signalons enfin que les produits de décomposition d'un chlorosulfonate (HCl, par exemple), ont une volatilité très différente de celle du chlorosulfonate lui-même ; c'est pourquoi un chlorosulfonate peut être très sensiblement pur, même si une décomposition s'est manifestée au cours de la distillation (dans le vide) qui l'a fourni.

⁽²⁾ Il est très probable que cette remarque peut s'étendre à d'autres séries organiques.

Portons en abscisses le nombre d'atomes de carbone, et en ordonnées la « stabilité » (évaluée, si l'on veut, pour chaque chlorosulfonate, par la température à laquelle la molécule-gramme dégage un volume donné de gaz chlorhydrique en un temps donné) ; les points relatifs aux 7 chlorosulfonates envisagés se placeront sur une courbe analogue à celle qui représente la période d'un pendule composé en fonction de la distance de l'axe de suspension au centre de gravité.

d'éthyle. A la température ordinaire, ils s'altèrent progressivement en brunissant et en dégageant de l'acide chlorhydrique ⁽¹⁾.

Chlorosulfonates de radicaux chlorés. — La présence d'atomes de chlore dans les radicaux alcooliques augmente, comme nous allons le voir, la stabilité des chlorosulfonates.

1° *Chlorosulfonate de β-chloréthyle,*



Il a été, en 1920, signalé dans la littérature chimique ⁽²⁾

(¹) Lorsque ces chlorosulfonates ont commencé à jaunir, leur coloration s'accentue beaucoup moins vite que pour le chlorosulfonate de propyle. Conservés vers 20°-25° :

a) Un chlorosulfonate de butyle très pur (distillé sous 3 mm.) était encore parfaitement incolore plus d'un mois après sa préparation ; à ce moment il contenait toutefois un peu d'acide chlorhydrique.

b) Un chlorosulfonate d'amyle, jaune après un mois, était brun assez foncé au bout de 2 mois, mais il se mélangeait encore en totalité au tétrachlorure de carbone, et ne présentait aucun dépôt de goudron.

c) Brun très clair au bout d'un mois, un chlorosulfonate d'heptyle était cependant si peu altéré que son indice de réfraction, avec 3 décimales, n'avait pas changé. Plus de 3 mois après sa préparation, il était encore brun clair et sans goudron. Au bout de 10 mois, il était brun foncé, très chargé d'acide chlorhydrique, mais toujours assez fluide et sans goudron.

Enfin, conservé à 0°, un chlorosulfonate d'amyle ne présentait pas trace de décomposition 2 mois 1/2 après sa préparation. Il était toujours parfaitement incolore, sans acide chlorhydrique, et son indice de réfraction n'avait pas varié.

(²) STEINKOPF, MIEG et HEROLD, *Ber. d. Gesells.*, 53, 1144. — Il ne semble pas que ces auteurs aient cherché à obtenir un produit très pur ; ils ont d'ailleurs trouvé pour le chlore 40,20 o/o, au lieu du chiffre théorique 39,62.

J'ai, de mon côté, obtenu ce chlorosulfonate dès 1920, sans rien publier à son sujet avant 1928.

Enfin KARL OTT [*Z. B.*, 4 (1923), 720 (D. R. P. 374141, 1920)] a préparé du « chloräthylschwefelsäurechlorid » par action de l'acide sulfurique fumant sur le chlorure d'éthylène, en présence d'un catalyseur comme SO²Hg. Le seul chiffre indiqué pour son produit est le point d'ébullition 120°-122° sous 80 mm. Il ne peut s'agir du chlorosulfonate de β-chloréthyle, puisque ce point d'ébullition est nettement inférieur à celui du liquide qu'engendrent la monochlorhydrine du glycol et le chlorure de sulfuryle. Sans doute, s'agit-il de l'isomère α.

comme un liquide lacrymogène, bouillant à « 89°-94° dans le vide de la trompe à eau », obtenu par action de la monochlorhydrine du glycol $\text{ClCH}^2.\text{CH}^2\text{OH}$ sur le chlorure de sulfuryle.

La préparation de ce chlorosulfonate n'offre aucune difficulté ; le rendement est supérieur à 70 o/o. Voici 4 expériences ⁽¹⁾ à ce sujet :

	Poids de $\text{ClC}^2\text{H}^4\text{OH}$ mis en œuvre	Poids de SO^2Cl^2	Poids de chlorosulfonate distillé	Rendement
I. . . .	161 g.	273 g.	262 g.	73 o/o
II . . .	202 g.	338 g.	349 g.	78 o/o
III . . .	242 g.	405 g.	430 g.	80 o/o
IV . . .	565 g.	950 g.	980 g.	78 o/o

Le chlorosulfonate de β -chloréthyle est un liquide incolore, qui distille sans aucune décomposition sous 20 à 30 mm. Il bout à 101°-102° sous 22 à 23 mm., ou à 98° sous 21 mm., ou à 92°-93° sous 14 mm., ou vers 73° dans un vide de l'ordre de 4 mm. Son indice de réfraction est $n_D^{19} = 1,458$, sa densité $d_0^{0} = 1,580$ ou $d_0^{20.5} = 1,553$ (Variation de la densité 0,00132 par degré).

Dosage de chlore. — Subst. 0,5617 ; AgCl, 0,9020. Trouvé o/o : Cl, 39,68 ; théorique, 39,62.

Supérieure à celle du chlorosulfonate d'éthyle, sa stabilité est presque comparable à celle du chlorosulfonate de méthyle. Il se conserve plusieurs mois parfaitement incolore ; avec le

⁽¹⁾ Ces expériences ont été effectuées en suivant la technique de Bushong-Willcox. Dans les expériences III et IV, le desséchant (SO^2Na^2) a été, après filtration du liquide, lavé au CCl^4 , ce que l'on n'a pas fait dans l'expérience I. Seule l'expérience III a été conduite sans lavage à l'eau, et en distillant directement le produit brut de la réaction, le chlorosulfonate obtenu étant d'ailleurs un peu moins pur que dans les autres cas.

temps il finit par brunir; au bout de plusieurs années, cependant, son altération est encore assez faible; une simple distillation dans le vide a permis, pour un échantillon qui avait été conservé pendant 5 ans dans un flacon grossièrement bouché à l'émeri ⁽¹⁾, de récupérer inaltérée la majeure partie du liquide ⁽²⁾.

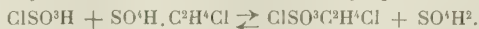
2° *Chlorosulfonate de chloro-3-propyle (ω-chloropropyle)*,
 $\text{ClSO}^3\text{.CH}^3\text{CH}^2\text{.CH}^2\text{Cl}$.

Du chloro-3-propanol-1 $\text{ClCH}^2\text{.CH}^2\text{.CH}^2\text{OH}$ a d'abord été préparé en 3 opérations ⁽³⁾.

a) Du bromure de triméthylène a été chauffé un certain temps au réfrigérant ascendant avec un mélange d'acétate de potassium et d'acide acétique ⁽⁴⁾. On en a extrait par distillation du diacétate de triméthylène ⁽⁵⁾ bouillant à 94° sous 12 mm.

⁽¹⁾ La vapeur du chlorosulfonate de β-chloréthyle, comme celle de la monochlorhydrine du glycol, attaque facilement les bouchons de liège, ce dont on s'aperçoit au cours des distillations.

⁽²⁾ Signalons encore un mode de formation du chlorosulfonate de β-chloréthyle. La chlorhydrine sulfurique réagit sur le sulfate acide de β-chloréthyle comme sur l'acide sulfométhylrique :



Mais, à l'inverse du chlorosulfonate de méthyle, le chlorosulfonate de β-chloréthyle bout plus haut que la chlorhydrine sulfurique, ce qui complique le mode opératoire.

Du sulfate acide de β-chloréthyle (préparé par $\text{ClCH}^2\text{.CH}^2\text{OH}$ et ClSO^3H au-dessous de 0°) a été mélangé à la quantité équimoléculaire de chlorhydrine sulfurique. Après un chauffage de plusieurs heures à 90°-100°, on a extrait au CCl^4 , décanté, chassé le solvant au bain-marie sous pression réduite. Le résidu agité avec de l'eau glacée, décanté, séché sur SO^3Na^2 , puis distillé dans le vide, a fourni du chlorosulfonate de β-chloréthyle que l'on a caractérisé par ses propriétés physiques.

⁽³⁾ Cette série de 3 opérations, empruntée à des auteurs différents, semble constituer aujourd'hui la meilleure marche à suivre pour passer du bromure de triméthylène au chloro-3-propanol-1.

⁽⁴⁾ *IPATOW, C. 1* (1914), 2161.

⁽⁵⁾ On a trouvé pour ce liquide, $n_D^{10^\circ} = 1,424$; $d_4^{20^\circ} = 1,100$ et $n_D^{22^\circ} = 1,077$.

b) Le diacétate a été soumis à la méthanolyse ⁽¹⁾ (ébullition au réfrigérant ascendant, pendant 2 heures, du mélange de diacétate avec son poids d'alcool méthylique à 2 o/o d'HCl). Une distillation (sous pression ordinaire, puis dans le vide) a fourni ensuite du triméthylèneglycol.

c) On est enfin passé au chloro-3-propanol-1 par action du chlorure de soufre sur le triméthylèneglycol ⁽²⁾.

56 g. de chlorosulfonate d' ω -chloropropyle ont été obtenus à partir de 40 g. de chloro-3-propanol-1 et de 53 g. de chlorure de sulfuryle (Rendement 68 o/o). Ce chlorosulfonate est un liquide incolore, qui bout à 85° sous 4 mm. environ. Densité $d_0^{0^\circ} = 1,483$, ou $d_0^{22^\circ} = 1,456$ (Variation par degré, 0,00122). Indice de réfraction $n_D^{23^\circ} = 1,457$.

Analyse. — Soufre (Carius) : Subst. 0,4439; SO⁴Ba, 0,5375. Trouvé o/o : S, 16,63; théorique, 16,61.

Chlore. (Dosage à la chaux). — Subst. 0,2984; AgCl, 0,4461. Trouvé o/o : Cl, 36,88; théorique, 36,74.

3° Chlorosulfonate de dichloro-2-3-propyle,



Il s'obtient facilement à partir du chlorure de sulfuryle et de la dichlorhydrine non symétrique de la glycérine $\text{CH}^2\text{OH} - \text{CHCl} - \text{CH}^2\text{Cl}$. On fait couler lentement la dichlorhydrine dans un ballon contenant le chlorure de sulfuryle à la température ordinaire et surmonté d'un réfrigérant ascendant. Un léger échauffement se produit, et de l'acide chlorhydrique se dégage. On termine en chauffant vers 95° pendant 1/2 heure ou 1 heure, puis en distillant dans le vide. (Rendement obtenu 75 o/o).

Le chlorosulfonate de dichloro-2-3-propyle est un liquide

⁽¹⁾ HENRY, *C.*, 1 (1907), 1314. 275 g. de diacétate de triméthylène m'ont donné par méthanolyse 122 g. de triméthylèneglycol distillé, au lieu des 130 g. théoriques. Ce procédé remplace très avantageusement la saponification par les bases.

⁽²⁾ DERRICK, BISSELL, *Am.*, 38, 2481.

incolore, légèrement lacrymogène, qui bout à 122° - 123° sous 15 mm., ou à 97° - 98° sous 3 mm. 5 environ. Densité $d_0 = 1,609$, ou $d_0^{20.5} = 1,582$ (Variation par degré 0,0013). Indice de réfraction $n_D^{20.5} = 1,481$.

Analyse. — Soufre (Carius). Subst. 0,4634; SO^4Ba , 0,4733. Trouvé o/o : S, 14,03; théorique, 14,09.

Chlore. (Dosages à la chaux). — I) Subst. 0,4128; AgCl , 0,7832. Trouvé o/o : Cl, 46,94; théorique, 46,76; II) Subst. 0,4116; AgCl 0,7817. Trouvé o/o : Cl, 46,98.

Les chlorosulfonates d' ω -chloropropyle et de dichloro-2-3-propyle se conservent beaucoup mieux que le chlorosulfonate de propyle. Au bout d'un an, par exemple, le chlorosulfonate de dichloro-2-3-propyle est toujours incolore et ne se trouve qu'assez peu altéré; il redonne la plus grande partie du corps pur par simple distillation dans le vide (¹). Signalons enfin que les chlorosulfonates de radicaux chlorés deviennent opalescents au contact des moindres traces d'eau.

Chlorosulfonates et chloroformiates. — Behrend a, dès 1877 (²), fait ressortir l'analogie qui existe entre le radical sulfuryle SO^2 et le radical carbonyle CO , entre le chlorure de sulfuryle SO^2Cl^2 et le chlorure de carbonyle ou phosgène COCl^2 , entre les éthers chlorosulfoniques $\text{ClSO}^2.\text{OR}$ et les éthers chlorocarboniques ou chloroformiques $\text{ClCO}.\text{OR}$.

Il faut remarquer toutefois que les chloroformiates d'alcoyles bouillent plus bas que les chlorosulfonates correspondants, qu'ils sont plus stables, et qu'ils peuvent être, par conséquent, plus facilement obtenus.

Malgré plusieurs essais, je n'ai pu, dans l'action de l'al-

(¹) Le composé $\text{ClSO}^2\text{CH} \begin{cases} \text{CH}^2\text{Cl} \\ \text{CH}^2\text{Cl} \end{cases}$ [L. BLANCHARD, *Bull. Soc. Chim.*,

[4] 44 (1928), 1196; R. LEVAILLANT, *C. R. Acad. Sc.*, 190 (1930), [54] est, comme son isomère, le chlorosulfonate de dichloro-2-3-propyle, plus stable que le chlorosulfonate de propyle.

(²) *J. Pr.* [2], 15 (1877), 25.

cool allylique sur le chlorure de sulfuryle, isoler le chloro-sulfonate d'allyle. L'action de l'alcool allylique sur le phosgène fournit au contraire aisément le chloroformiate d'allyle $\text{ClCO.O.CH}^2\text{—CH=CH}^2$ (Thiele, Dent ⁽¹⁾, A, 302, 262).

J'ai préparé ce composé, avec un rendement supérieur à 80 o/o, en envoyant du chlorure de carbonyle dans de l'alcool allylique refroidi par de la glace, faisant ensuite le vide au-dessus du liquide pour éliminer l'excès de phosgène, puis distillant sous la pression ordinaire.

Le chloroformiate d'allyle est un liquide incolore, très lacrymogène; il bout à 109°-110° sous 760 mm.; sa densité est $d_0^{10} = 1,160$, ou $d_0^{22} = 1,131$ (variation par degré 0,00131), son indice de fraction $n_D^{23} = 1,420$. Il est soluble dans le benzène.

Dosage de chlore (à la chaux). — Subst. 0,1670; AgCl, 0,1990. Trouvé o/o : Cl, 29,48; théorique, 29,43.

Il fixe à froid le chlore ou le brome en donnant les composés $\text{ClCO.O.CH}^2.\text{CHCl.CH}^2\text{Cl}$ et $\text{ClCO.O.CH}^2.\text{CHBr.CH}^2\text{Br}$. Le premier a déjà été obtenu ⁽²⁾ en faisant réagir l'oxychlorure de carbone sur la dichlorhydrine non symétrique de la glycérine. Occupons-nous du second.

Dans du chloroformiate d'allyle mélangé à son poids de tétrachlorure de carbone, faisons tomber lentement, et en agitant, la quantité correspondante de brome également dissous dans du tétrachlorure. La décoloration du brome se produit peu à peu avec dégagement de chaleur; elle est plus rapide dès que le liquide est devenu tiède.

Laissons au repos quelques heures, puis distillons dans le vide. Le chloroformiate de dibromo-2-3-propyle passe à 127°-129° sous 21 mm. Rendement supérieur à 90 o/o.

⁽¹⁾ Il est probable que le chiffre 180°, donné dans ce mémoire pour point d'ébullition sous 717 mm., a été par erreur substitué au chiffre 108°.

⁽²⁾ NEMIROWSKY, *Bull. Soc. Chim.* [2], 45 (1891), 553; OTTO, *J. Pr.*, [2], 44, 22.

61 g. de chloroformiate d'allyle et 80 g. de brome ainsi traités ont fourni en tout 137 g. de distillat. Rendement, 97 o/o. Le cœur de la distillation passé à peu près à point fixe pesait 124 g. Une cryoscopie a donné pour poids moléculaire 279, au lieu du chiffre théorique 280 (Abaissement du point de congélation, 1°080 pour 4 g. 22 de substance dissous dans 70 g. de benzine).

Analyse. — I) C et H : Subst. 0,1812; CO₂, 0,1139; H₂O, 0,0295. Trouvé o/o : C, 17,14; théorique, 17,12 Trouvé o/o : H, 1,82; théorique, 1,80.

II) Ensemble des halogènes (Dosage à la chaux) : Subst. 0,6738; précipité obtenu (mélange de AgCl et de AgBr), 1,242; théorique, 1,247.

Le chloroformiate de dibromo-2-3-propyle est un liquide incolore, légèrement lacrymogène, à odeur de raifort iodé. Il bout à 128° sous 21 mm., ou à 122° sous 16 mm.; sa densité est $d_{0^{\circ}}^{20^{\circ}} = 2,055$, ou $d_{0^{\circ}}^{24^{\circ}} = 2,014$ (variation par degré 0,0017), son indice de réfraction $n_D^{23^{\circ}} = 1,527$.

J'ai en outre préparé ce même corps en saturant à froid la dibromhydrine CH²OH—CHBr—CH²Br par le chlorure de carbonyle COCl₂, puis distillant dans le vide. Rendement supérieur à 90 o/o. Après redistillation, le liquide possède bien les propriétés physiques indiquées ci-dessus. De plus 0 g. 7046 de liquide, mis en œuvre pour un dosage des halogènes à la chaux, ont fourni 1 g. 308 de précipité (mélange de chlorure et de bromure d'argent), au lieu du poids théorique 1 g. 304.

Le chlorure de sulfuryle réagit aussi sur la dibromhydrine non symétrique de la glycérine. Mais le chlorosulfonate formé se décompose quand on cherche à le distiller sous pression réduite, et je n'ai pas réussi, en utilisant un mélange de glace et de sel, à l'isoler par cristallisation.

Au cours de ces essais, j'ai préparé une dibromhydrine pure par addition de brome à un alcool allylique (provenant de la carbonisation du bois). Cette dibromhydrine bouillait

à 99° (corr.) sous 10 mm., chiffre en parfait accord avec celui qu'a indiqué Pariselle ⁽¹⁾ (101° sous 12 mm.). J'en ai fait cristalliser une petite quantité en la refroidissant dans un tube à essai par un jet de chlorure de méthyle ; en possession de germes cristallins, j'ai ensuite produit régulièrement la cristallisation du liquide en l'entourant simplement de glace. Plusieurs cristallisations fractionnées m'ont conduit à une dibromhydrine $\text{CH}^2\text{OH} - \text{CHBr} - \text{CH}^2\text{Br}$ fondant à point fixe, à $+ 8^{\circ}$.

⁽¹⁾ *Ann. Chim.* [8], 24, 387.

CHA PITRE II

LES ÉTHERS NEUTRES DES ACIDES SULFUREUX ET SULFURIQUE

SOMMAIRE

I. PASSAGE DES ÉTHERS NEUTRES DE L'ACIDE SULFUREUX AUX ÉTHERS CHLOROSULFONIQUES ET AUX ÉTHERS SYMÉTRIQUES DE L'ACIDE SULFURIQUE. — Action du chlore à froid sur les éthers neutres de l'acide sulfureux; génération des éthers chlorosulfoniques. — Action des éthers chlorosulfoniques sur les éthers neutres de l'acide sulfureux; génération des sulfates d'alcoyles. — Préparation du sulfate diéthylique. — Action du chlorure de sulfuryle sur les éthers neutres de l'acide sulfureux. — Les éthers neutres de l'acide sulfureux. — Quelques nouveaux sulfites. — Retour sur l'attaque des sulfites par le chlore ou par le chlorure de sulfuryle. — Action des chlorures ou des anhydrides d'acides sur les éthers neutres de l'acide sulfureux. — Les procédés de préparation des éthers neutres de l'acide sulfurique. — Préparation d'éthers symétriques de l'acide sulfurique.

II. ESSAIS DIVERS CONCERNANT L'OBTENTION DES ÉTHERS NEUTRES DE L'ACIDE SULFURIQUE OU L'ALCOYLATION PAR CES COMPOSÉS. — Action des éthers chlorosulfoniques sur les éthers nitreux. — Sur deux éthers nitreux chlorés, et sur l'oxydation spontanée des éthers nitreux. — Action des chlorures d'acides sur les éthers orthoformiques; préparation des éthers symétriques de l'acide sulfurique. — Principe de trois méthodes pour l'obtention des éthers sulfuriques neutres. — Le sulfate di-isopropylique. — Les éthers mixtes de l'acide sulfurique. — Alcoylation par les éthers symétriques de l'acide sulfurique; leur conduite vis-à-vis des composés organo-halogéno-magnésiens.

I. — PASSAGE DES ÉTHERS NEUTRES DE L'ACIDE SULFUREUX
AUX ÉTHERS CHLOROSULFONIQUES
ET AUX ÉTHERS SYMÉTRIQUES DE L'ACIDE SULFURIQUE

Action du chlore à froid sur les éthers neutres de l'acide sulfureux; génération des éthers chlorosulfoniques. — Nous avons vu comment les chlorosulfonates d'alcoyles peuvent être préparés au moyen des alcools et du chlorure de sulfuryle. Examinons maintenant un nouveau mode d'obtention de ces chlorosulfonates à partir des éthers neutres de l'acide sulfureux.

Lorsqu'on envoie un courant de chlore dans du sulfite diméthylique $\text{SO}^3(\text{CH}^3)^2$ refroidi par glace et sel, le liquide devient très vite lacrymogène, et il se dégage du chlorure de méthyle combustible avec flamme verte. Pendant longtemps le liquide reste incolore; mais, au bout d'un temps suffisant, il prend une teinte jaune verdâtre persistante; tout le sulfite est alors transformé, et l'on peut interrompre l'arrivée du chlore. Une distillation dans le vide fournit du chlorosulfonate de méthyle qui résulte de la réaction :



Rendement obtenu 90 o/o. Un peu de sulfate diméthylique apparaît en queue de distillation.

Le sulfite diéthylique $\text{SO}^3(\text{C}^2\text{H}^5)^2$ et le sulfite dipropylique $\text{SO}^3(\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^3)^2$, soumis au même traitement, donnent respectivement le chlorosulfonate d'éthyle et le chlorosulfonate de propyle normal.

69 g. (1/2 mol.-g.) de sulfite diéthylique refroidi par glace et sel ont reçu du chlore en excès. La formation de chlorure d'éthyle a été constatée. On a recueilli à la distillation 63 g. de chlorosulfonate d'éthyle passés vers 53° sous 16 mm. Indice du distillat $n_D^{18} = 1,4174$. Rendement 87 o/o. Quelques gouttes de sulfate diéthylique sont passées en fin de distillation (à 96° sous 16 mm.; indice trouvé $n_D^{20} = 1,401$).

42 g. (1/4 de mol.-g.) de sulfite dipropylique *n.n.* refroidi par glace et sel et soumis à l'action du chlore ont de même fourni, outre du chlorure de propyle, 36 g. de chlorosulfonate de propyle. Rendement 90 o/o.

Le chlore agissant à froid sur les sulfites d'alcoyles engendre les chlorosulfonates correspondants avec un excellent rendement.



Deux autres réactions tendent cependant à diminuer le rendement :

1° Le chlore tend à se substituer dans le radical R. A la lumière diffuse ordinaire, la vitesse de cette réaction est beaucoup plus faible que celle de la réaction principale; elle dépend d'ailleurs de R; la substitution est plus facile dans le butyle ou le propyle que dans l'éthyle et surtout que dans le méthyle.

On voit que, pour obtenir le meilleur rendement possible en chlorosulfonate, il y a lieu d'arrêter l'action du chlore quand le liquide a pris une teinte jaune verdâtre persistante. Cette persistance n'est que relative; si l'on abandonne à lui-même pendant une nuit le liquide coloré, on le retrouve incolore et chargé d'acide chlorhydrique qui fume à l'air. La chloruration se manifeste encore à la fin de la distillation dans le vide par des traces de produits (autres que le sulfate SO_4R^2) qui bouillent plus haut que le chlorosulfonate attendu.

Bref, la production d'un chlorosulfonate ne représente qu'une première phase de l'action du chlore à froid sur un sulfite d'alcoyle. Une seconde phase, que je me suis borné à constater sans en poursuivre l'étude ⁽¹⁾, consisterait en une chloruration du radical alcoyle R.

(1) Ce serait l'étude de la chloruration des éthers chlorosulfoniques. On peut en prévoir la complexité; il faut penser, non seulement à une formation de chlorosulfonates mono, di, etc. chlorés, mais aussi

2° Enfin le chlorosulfonate formé peut, comme nous allons le voir, réagir sur le sulfite non encore attaqué. De là viennent les traces de sulfates signalées plus haut. La vitesse de cette réaction étant sensiblement nulle à froid, il y a lieu, pour l'éviter, de bien refroidir, et aussi de modérer le débit du chlore, car l'action de ce gaz sur un sulfite est nettement exothermique; un courant de chlore trop rapide pourrait

à une désalcoylation par l'acide chlorhydrique engendré, cette désalcoylation pouvant porter aussi bien sur les chlorosulfonates chlorés que sur le produit primitif :



On trouve là une explication satisfaisante d'une expérience exécutée en 1846 par Ebellen et Bouquet (*A. Ch.* [3], 17, 69), et dont le résultat peut, au premier abord, sembler fort étrange.

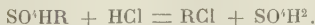
Ces chimistes firent agir le chlore sur le sulfite diéthylique. « L'éther sulfureux, disent-ils, est vivement attaqué par le chlore, même à la lumière diffuse. L'action ne se termine qu'à la lumière solaire; sous l'influence d'une forte insolation, on voit se développer dans le liquide qui se trouve au fond des flacons de chlore des cristaux sous forme de larges lamelles qui se dissolvent quand le liquide s'échauffe et reparaissent par le refroidissement. Le liquide qui surnage les cristaux quand la réaction est terminée est incolore, très acide, très fumant à l'air, et possède une odeur suffocante ». Et ils indiquent que les cristaux sont de l'éthane hexachloré C^2Cl^6 .

Cherchons à comprendre. Le chlore a d'abord formé du chlorosulfonate d'éthyle $\text{ClSO}^3\text{C}^2\text{H}^5$ dont la chloruration a pu donner $\text{ClSO}^3\text{C}^2\text{H}^4\text{Cl}$, $\text{ClSO}^3\text{C}^2\text{H}^3\text{Cl}^2$,, $\text{ClSO}^3\text{C}^2\text{Cl}^5$, et de l'acide chlorhydrique qui a réagi en désalcoylant partiellement tous ces produits. D'où la présence de $\text{C}^2\text{H}^5\text{Cl}$, $\text{C}^2\text{H}^4\text{Cl}^2$,, C^2Cl^6 , et, par action ultérieure du chlore sur ces composés, augmentation progressive de la quantité de C^2Cl^6 .

Un autre mécanisme a dû aussi intervenir. La transformation du sulfite en chlorosulfonate d'éthyle a eu pour effet d'échauffer le mélange et de permettre à ces deux corps de réagir en donnant du sulfate diéthylique. Or, ce dernier et ses composés substitués chlorés sont très facilement désalcoylables par l'acide chlorhydrique :



Les éthers sulfuriques acides sont également attaqués par HCl :



Donc, présence de composés RCl plus ou moins chlorés, dont la chloruration poussée à fond aboutit encore à C^2Cl^6 .

On aperçoit la complexité du liquide « très acide, très fumant » et suffocant, obtenu par Ebellen et Bouquet au-dessus de cristaux de C^2Cl^6 .

échauffer notablement le liquide malgré le refroidissement extérieur.

Action des éthers chlorosulfoniques sur les éthers neutres de l'acide sulfureux; génération des sulfates d'alcoyles. — Qu'arrive-t-il si l'action du chlore sur un sulfite est conduite, non plus à froid, mais à température suffisamment élevée? Il ne subsiste plus que très peu de chlorosulfonate; c'est l'éther sulfurique, dont nous avons signalé des traces dans le premier cas, qui devient le produit principal de la réaction.

Dirigeons un courant de chlore dans du sulfite diméthyl-lique chauffé à 120°-140°; du gaz sulfureux et du chlorure de méthyle se dégagent. Distillons ensuite dans le vide; après une faible tête lacrymogène (chlorosulfonate de méthyle), le liquide passe entièrement entre 74° et 77° sous 12 à 13 mm. C'est du sulfate diméthyl-lique formé d'après l'équation :



Le chlorosulfonate d'abord engendré a dû ensuite réagir à chaud sur le sulfite; l'équation précédente est la résultante des deux réactions bimoléculaires :



et



On est ainsi conduit à étudier l'action directe des éthers chlorosulfoniques sur les éthers sulfureux.

Chauignons pendant quelques heures en élevant peu à peu la température de 120° à 190°, un mélange équimoléculaire de chlorosulfonate de méthyle et de sulfite neutre de méthyle; du gaz sulfureux et du chlorure de méthyle se dégagent. Après lavage à l'eau et séchage sur sulfate de sodium anhydre, le liquide distille à 74° sous 11-12 mm. Constantes du distillat: $n_D^{10} = 1,391$; $d_4^{15} = 1,332$. C'est du sulfate diméthyl-lique (Rendement obtenu 80 o/o).

Les chlorosulfonates d'alcoyles chauffés avec les sulfites neutres d'alcoyles engendrent les sulfates correspondants avec un excellent rendement.



Préparation du sulfate diéthylique. $\text{SO}^4(\text{C}^2\text{H}^5)^2$.

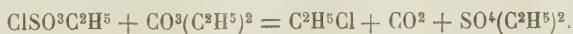
Ce qui précède s'applique immédiatement à la préparation du sulfate diéthylique. On obtient facilement ce corps, avec un rendement de 95 o/o, à partir du chlorosulfonate d'éthyle et du sulfite diéthylique.

73 g. (0,5 mol.-g.) de $\text{ClSO}^3\text{C}^2\text{H}^5$ ont été mélangés avec du sulfite diéthylique $\text{SO}^3(\text{C}^2\text{H}^5)^2$ en léger excès (76 g., c'est-à-dire 0,55 mol.-g.). On a chauffé 6 heures à 130°-140°, puis 1 heure à 155°-160°. Du gaz sulfureux s'est dégagé, et l'on a condensé du chlorure d'éthyle dans une ampoule refroidie. On a ensuite distillé dans le vide; une légère tête a été recueillie, après quoi tout le reste du liquide a distillé entre 93°5 et 97° sous 15 mm. 73 g. de sulfate diéthylique, reconnaissable à ses propriétés physiques, ont été ainsi obtenus.

L'addition d'une trace de chlorure de zinc anhydre au mélange initial favorise la réaction. L'expérience précédente a été reprise dans ces conditions et sans élever la température à plus de 105°-110°; le rendement a dépassé 95 o/o.

L'analogie de constitution des sulfites SO^3R^2 et des carbonates CO^3R^2 conduit à essayer le remplacement des premiers par les seconds dans leur réaction sur les chlorosulfonates. C'est ainsi qu'on réalise une préparation pratique du sulfate diéthylique, en substituant au sulfite le carbonate diéthylique, produit commercial.

En chauffant 4 à 5 heures, de 135° à 160°, un mélange de chlorosulfonate d'éthyle (1 molécule) et de carbonate diéthylique (1 mol. 1), on observe la réaction :



Rendement en sulfate distillé, 75 o/o.

Ici encore la réaction peut être catalysée par une trace de chlorure de zinc anhydre. Il n'est pas nécessaire alors de dépasser 110°.

Dans une telle opération, on a chauffé 3 heures à 100°, puis 2 heures à 105°-110°; du gaz carbonique et du chlorure d'éthyle se sont dégagés assez vivement d'abord, puis de plus en plus lentement; ils ont été nettement caractérisés. Après agitation avec de l'eau, le liquide provenant de la réaction a été décanté, additionné d'éther anhydre et séché sur chlorure de calcium. La distillation dans le vide a fourni, avec un rendement de 75 o/o, du sulfate diéthylique⁽¹⁾ pour lequel on a mesuré : $n_D^{18^\circ} = 1,4010$; $d_4^{18^\circ} = 1,180$, et $d_4^{0^\circ} = 1,198$ à 1,199.

Action du chlorure de sulfuryle sur les éthers neutres de l'acide sulfureux. — On sait que le chlorure de sulfuryle, facilement décomposable en gaz sulfureux et en chlore, agit souvent comme source de chlore. Il y avait donc lieu d'essayer son action, parallèlement à celle du chlore, sur les éthers neutres de l'acide sulfureux; en fait, à froid ou à chaud, il réagit comme le chlore, engendrant soit les éthers chlorosulfoniques, soit les éthers sulfuriques neutres.

Prenons comme exemple le sulfite diéthylique. Lorsque, dans une molécule de ce liquide refroidi par de la glace, on introduit goutte à goutte une molécule de chlorure de sulfuryle, la réaction suivante se produit quantitativement :



Opérons maintenant à chaud en faisant couler de fines gouttelettes de chlorure de sulfuryle (1 mol.) dans le sulfite diéthylique (2 mol.) chauffé vers 130°-140°. Chauffons encore 2 heures environ de 150° à 160°; distillons enfin dans le

(¹) Dosage du C et de l'H dans ce sulfate diéthylique : Subst. 0,1797 ; CO₂, 0,2066 ; H₂O, 0,1059. Trouvé o/o : C, 31,35 ; théorique, 31,15. Trouvé o/o : H, 6,60 ; théorique, 6,54.

vide; nous recueillons du sulfate neutre d'éthyle avec un rendement qui dépasse 80 o/o.

Les éthers neutres de l'acide sulfureux. — Ils peuvent s'obtenir en faisant agir sur les alcools soit le chlorure de thionyle, soit le chlorure de soufre.

Nous n'envisagerons ici que le procédé au chlorure de thionyle.



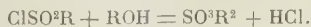
Il fut indiqué par Carius (2) qui le premier, obtint les sulfites neutres d'éthyle $SO^3(C^2H^5)^2$ et de méthyle $SO^3(CH^3)^2$. La violence de la réaction est manifeste; aussi Carius prescrit-il de laisser couler goutte à goutte l'alcool dans le chlorure de thionyle *refroidi*, de chauffer ensuite doucement, puis de distiller.

Plus récemment Arbusow (3) étudia la préparation des sulfites diméthylque, diéthylque, dipropylque et di-isopropylque, à partir du chlorure du thionyle. Sauf pour le sulfite diméthylque, il prescrit de faire couler l'alcool dans le chlorure de thionyle *chauffé* à 80°-90°. Après avoir essayé ce mode opératoire, je l'ai bien vite abandonné. Carius avait vu juste; pour obtenir un bon rendement, c'est à froid qu'il convient d'établir le contact entre un alcool et le chlorure de thionyle. Arbusow obtient, dans la préparation du sulfite diéthylque des rendements de l'ordre de 33 o/o; il m'a été possible d'atteindre 83 o/o en opérant dans un mélange de glace et de sel (4).

(1) Cette réaction résulte des deux réactions successives :



et



(2) CARIUS, A, 111, 95.

(3) ARBUSOW, C, II, 1909, 684.

(4) C'est en utilisant le refroidissement par de la glace que j'ai, en 1929, préparé le sulfite neutre de β-chloréthyle et le sulfite neutre de dichloro-1-3-isopropyle (*Comptes Rendus*, 189, 465 et 190, 54).

Signalons enfin un mémoire paru en 1931 ⁽¹⁾.

Walther Voss et Erik Blancke y étudient la préparation des chlorosulfonates ClSO^2R par action des alcools sur le chlorure de thionyle fortement refroidi et celle de plusieurs éthers symétriques ou mixtes de l'acide sulfureux par action des alcools sur les chlorosulfonates.

Je ne me suis, pour ma part, en ce qui concerne les éthers de l'acide sulfureux, occupé que d'éthers symétriques.

Voici d'abord quelques précisions sur l'obtention du sulfite diéthylique $\text{SO}^3(\text{C}^2\text{H}^5)^2$: Plusieurs expériences ont été effectuées en faisant tomber lentement 200 g. d'alcool absolu industriel dans 238 g. (2 mol.-g.) de chlorure de thionyle refroidi par un mélange de glace et de sel. On laissait ensuite le tout revenir peu à peu à la température du laboratoire et on l'abandonnait encore quelques heures à cette température. On distillait enfin dans le vide de la trompe à eau en chauffant d'abord très doucement; après départ d'une assez grande quantité de gaz, le vide se perfectionnait bientôt et le sulfite passait (à la suite d'une légère tête) vers 61° sous 20 mm. Toujours supérieur à 50 o/o, le rendement s'est montré d'autant meilleur que l'on refroidissait mieux et que l'addition d'alcool au chlorure d'acide était conduite plus lentement. En observant soigneusement ces précautions, on l'a fait monter à 83 o/o (230 g. de sulfite recueillis).

Une technique analogue donne le sulfite diméthylque avec un rendement de 50 à 60 o/o.

Voici encore deux expériences relatives : a) l'une à l'obtention du sulfite symétrique de propyle normal $\text{SO}^3(\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^3)^2$; b) l'autre à l'obtention du sulfite symétrique de butyle normal $\text{SO}^3(\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^3)^2$.

a) 360 g. de chlorure de thionyle ont été peu à peu introduits dans 360 g. d'alcool propylique normal refroidi par un mélange de glace et de sel. Après une nuit de repos, le pro-

⁽¹⁾ Ueber die Ester der schwefligen Säure. *Liebigs Ann.*, 485, 16 février 1931, 258-283.

duit de la réaction a été chauffé progressivement jusqu'à 90°-95° (dégagement gazeux), puis distillé sous pression réduite. On a recueilli 338 g. de sulfite incolore passé à 77°-78° sous 12 mm. Rendement 68 o/o ;

b) Dans 444 g. d'alcool butylique normal refroidi par de la glace, on a fait tomber lentement 360 g. de chlorure de thionyle, chauffé progressivement jusqu'à 100° (après repos), puis distillé dans le vide. 467 g. de sulfite dibutylique sont passés à 109°-110° sous 15 mm. Rendement 80 o/o.

Quelques nouveaux sulfites.

1° *Le sulfite neutre de β-chloréthyle*



a été obtenu, dans plusieurs expériences, au moyen de la monochlorhydrine du glycol $\text{ClCH}_2\text{.CH}_2\text{OH}$ et du chlorure de thionyle SOCl_2 . Les rendements ont varié entre 68 et 85 o/o. Ils sont plus élevés quand on fait tomber peu à peu le chlorure de thionyle dans la monochlorhydrine que lorsqu'on fait l'inverse. Voici le compte rendu de l'expérience qui a donné les meilleurs résultats : dans 500 g. de monochlorhydrine du glycol refroidie par de la glace, on a introduit assez lentement 375 g. de chlorure de thionyle ; il s'est dégagé du gaz chlorhydrique accompagné d'un peu de gaz sulfureux. On a laissé le produit de la réaction revenir à la température ordinaire, et, après une journée de repos, on l'a chauffé pendant 2 heures en le portant peu à peu jusqu'à 100°. Une distillation dans le vide a ensuite fourni 548 g. 5 de sulfite passé entre 133°5 et 134°5 sous 12 à 13 mm. On aurait pu théoriquement en obtenir 643 g. Rendement 85 o/o.

Ce sulfite est un liquide incolore, à peu près inodore, qui bout à 133° sous 12 mm. Densité $d_0^{0^\circ} = 1,444$, ou $d_0^{20^\circ} = 1,422$; indice $n_D^{20^\circ} = 1,481$.

Analyse. — I) C et H : subst. 0,1582 ; CO₂, 0,1345 ; H₂O, 0,0547. Trouvé o/o : C, 23,18 ; H, 3,87. Théorie o/o : C, 23,19 ; H, 3,89.

II) S (procédé Carius) : subst. 0,3339 ; SO⁴Ba, 0,3743. Trouvé o/o : S, 15,40 ; théorique, 15,49.

III) Cl (*dosage à la chaux*) : subst. 0,5516 ; AgCl, 0,7684. Trouvé o/o : Cl, 34,49 ; théorique, 34,25.

Cryoscopie benzénique : subst. 1,878 ; solvant, 37,44 ; Δt trouvé, 1,020 ; masse moléculaire trouvée, 209 au lieu de 207.

2° J'ai également, par action du chlorure de thionyle sur les alcools correspondants, préparé les nouveaux éthers sulfureux mentionnés ci-après. J'ai, dans chaque cas, introduit très lentement et à froid (glace) le chlorure dans l'alcool, chauffé jusqu'à 100° (après quelques heures de repos) et enfin distillé sous pression réduite.

a) *Sulfite diamylique n.n.*



obtenu avec un rendement de 60 o/o. C'est un liquide incolore, à odeur plutôt agréable ; il bout à 134° sous 13 mm. Densité $d_{0^\circ}^{0^\circ} = 0,989$, ou $d_{0^\circ}^{20^\circ} = 0,972$; indice $n_D^{22^\circ} = 1,435$.

Dosage du soufre (procédé Carius). — Subst. 0,6020 ; SO⁴Ba, 0,6260. Trouvé o/o : S, 14,29 ; théorique, 14,43.

b) *Sulfite dihexylique n.n.*



Rendement obtenu, 50 o/o. C'est un liquide incolore qui bout à 133° sous 3 mm. 5 à 4 mm., ou à 156° sous 11 mm. Densité $d_{0^\circ}^{0^\circ} = 0,971$, ou $d_{0^\circ}^{22^\circ} = 0,953$; indice $n_D^{20^\circ} = 1,440$, ou $n_D^{13^\circ} = 1,443$.

Dosage du soufre (procédé Carius). — Subst. 0,4813 ; SO⁴Ba, 0,4467. Trouvé o/o : S, 12,75 ; théorique, 12,81.

c) *Sulfite diheptylique n.n.*

Rendement obtenu, 70 o/o. Liquide incolore bouillant à 181° sous 13 mm. Densité $d_{0^\circ}^{0^\circ} = 0,959$, ou $d_{0^\circ}^{21^\circ} = 0,942$. Indice $n_D^{23^\circ} = 1,443$.

Analyse. — I) C et H : subst. 0,3066 ; CO₂, 0,6752 ; H₂O, 0,2970. Trouvé o/o : C, 60,06 ; H, 10,85. Théorie o/o : C, 60,36 ; H, 10,86.

II) S (*dosage à la chaux dans un courant d'oxygène*) : subst. 0,2421 ; SO⁴Ba, 0,2040. Trouvé o/o : S, 11,57 ; théorique, 11,52.

d) *Sulfite symétrique de β-brométhyle*

A partir de la monobromhydrine du glycol. Rendement, 47 o/o. Liquide incolore bouillant à 158°-159° sous 13 à 14 mm. Densité $d_{0^\circ}^{0^\circ} = 1,959$, ou $d_{0^\circ}^{20.5^\circ} = 1,927$. Indice $n_D^{20.5^\circ} = 1,525$.

Analyse. — I) C et H : subst. 0,1819 ; CO₂, 0,1080 ; H₂O, 0,0448. Trouvé o/o : C, 16,19 ; H, 2,75. Théorie o/o : C, 16,22 ; H, 2,72.

II) S (*dosage à la chaux*) : subst. 0,3556 ; SO⁴Ba, 0,2776. Trouvé o/o : S, 10,72 ; théorique, 10,83.

III) Br (*dosage à la chaux*) : subst. 0,5434 ; AgBr, 0,6917. Trouvé o/o : Br, 54,17 ; théorique, 54,00.

e) *Sulfite symétrique de chloro-3-propyle (γ-chloropropyle)*

Rendement, 70 o/o. Liquide incolore bouillant à 161°-162° sous 13 mm. Densité $d_{0^\circ}^{0^\circ} = 1,333$, ou $d_{0^\circ}^{19^\circ} = 1,313$.

Analyse. — I) C et H : subst. 0,1583 ; CO₂, 0,1775 ; H₂O, 0,0730. Trouvé o/o : C, 30,58 ; H, 5,16. Théorie o/o : C, 30,63 ; H, 5,14.

II) S (procédé Carius) : subst. 0,4198 ; SO⁴Ba, 0,4150. Trouvé o/o : S, 13,58 ; théorique, 13,64.

III) Cl (*dosage à la chaux*) : subst. 0,4632; AgCl, 0,5681.
 Trouvé o/o : Cl, 30,34; théorique, 30,16.

f) *Sulfite symétrique de dichloro-2-3 propyle*



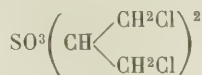
Rendement obtenu, 85 o/o. Huile incolore, à odeur faible de moutarde, bouillant à 175° sous 4 mm. environ. Densité $d_0^{20} = 1,529$, ou $d_0^{23.5} = 1,501$; indice $n_D^{23} = 1,509$.

Analyse. — I) C et H: subst. 0,1529; CO₂, 0,1331; H₂O, 0,0457.
 Trouvé o/o : C, 23,74; H, 3,34. Théorie o/o : C, 23,68; H, 3,31.

II) S (procédé Carius) : subst. 0,3712; SO₄Ba, 0,2828.
 Trouvé o/o : S, 10,46; théorique, 10,55.

III) Cl (*dosage à la chaux*) : subst. 0,3819; AgCl, 0,7215.
 Trouvé o/o : Cl, 46,73; théorique, 46,65.

3° *Le sulfite symétrique de dichloro-1-3-isopropyle*



a été préparé en faisant tomber lentement du chlorure de thionyle (1 mol.) dans de la dichlorhydrine symétrique CH₂Cl.CHOH.CH₂Cl (2 mol.) refroidie par de la glace, puis chauffant 1 heure jusque vers 80° après plusieurs heures de repos. A la distillation dans le vide, le liquide passe vers 149° sous 1 mm. 5 à 2 mm., ou à 162° sous 3 mm. à 3 mm. 5. Rendement obtenu, 70 o/o.

Ce composé est une huile incolore, à odeur de moutarde encore plus faible que celle de son isomère, le sulfite neutre de dichloro-2-3-propyle (1). Densité $d_0^{20} = 1,531$, ou $d_0^{19.5} = 1,509$ (variation par degré 0,00113). Indice $n_D^{20} = 1,509$.

(1) Les sulfites symétriques de dichloro-2-3-propyle et de dichloro-1-3-isopropyle présentent une assez grande viscosité. Ils se conservent très bien sans altération sensible pendant plusieurs années, redistillant parfaitement et en quasi-totalité au bout de 3 ou 4 ans, comme s'ils venaient d'être distillés la veille.

Analyse. — I) C et H : subst. 0,2892 ; CO², 0,2502 ; H²O, 0,0878. Trouvé o/o : C, 23,59 ; H, 3,39. Théorie o/o : C, 23,68 ; H, 3,31.

II) S (procédé Carius) : subst. 0,3035 ; SO⁴Ba, 0,2313. Trouvé o/o : S, 10,47 ; théorique, 10,55.

III) Cl (*Dosage à la chaux*) : subst. 0,401 ; AgCl, 0,756. Trouvé o/o : Cl, 46,64 ; théorique, 46,65.

Cryoscopie benzénique : substance 3 g. 10 ; solvant 50 g. ; abaissement du point de congélation 1°02 ; masse moléculaire trouvée 304, égale à la masse moléculaire déduite de la formule.

Retour sur l'attaque des sulfites par le chlore ou par le chlorure de sulfuryle. — On a vu plus haut comment le chlore ou le chlorure de sulfuryle, agissant à froid sur les éthers neutres de l'acide sulfureux, engendrent les éthers chlorosulfoniques. Voici de nouveaux exemples de cette réaction :

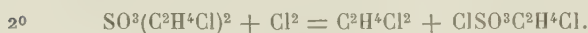


97 g. (1/2 mol.-g.) de sulfite dibutylique *n. n.*, plongés dans un mélange de glace et de sel, ont reçu un courant de chlore assez lent pour éviter tout échauffement local. Le chlore a été parfaitement absorbé, le liquide restant tout à fait incolore et augmentant de volume. La fin de la réaction a été marquée, au bout de 4 heures, par une coloration jaune verdâtre persistante ; la température était montée peu à peu de — 20° à — 10°. En continuant à faire passer le courant de chlore, on a pu observer quelques fumées d'acide chlorhydrique, indice d'une chloruration lente dans la chaîne C⁴H⁹. Au bout d'une nuit de repos, le liquide complètement décoloré fumait à l'air (HCl). On l'a soumis à la distillation, et l'on a recueilli d'abord, sous la pression ordinaire, une fraction 76°-85° (chlorure de butyle normal brut). 83 g. 5 de chlorosulfonate de butyle (1) normal sont passés à 74°-76°

(1) *Dosage de soufre* (procédé Carius). — Subst. 0,2797 ; SO⁴Ba, 0,3760. Trouvé o/o : S, 18,47 ; théorique, 18,58.

sous 12 à 13 mm., au lieu des 86 g. 25 théoriquement possibles. Rendement en chlorosulfonate 96 o/o.

Le chlorure de butyle normal a été identifié comme il suit : la fraction 76°-85° a été rectifiée ; elle a distillé presque en entier à 77°-77°5. Densité du liquide incolore recueilli $d_0^\circ = 0,908$, ou $d_{0^\circ}^{27^\circ} = 0,878$; indice $n_D^{27^\circ} = 1,399$. On en déduit pour réfraction moléculaire expérimentale 25,48 au lieu du chiffre 25,54 qui résulterait de la formule. On trouve d'ailleurs dans le dictionnaire Beilstein, pour le chlorure de butyle normal, le point d'ébullition corrigé 78° et la densité $d_0^\circ = 0,9074$.



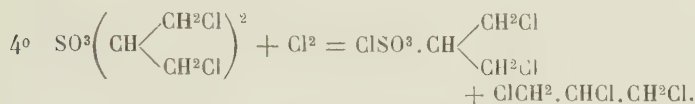
52 g. de sulfite neutre de β -chloréthyle (1/4 de mol.-g.), plongés dans un mélange de glace et de sel, ont reçu un courant de chlore modéré pendant quelques heures, jusqu'à excès très net et coloration persistante. Le liquide, lacrymogène, a été soumis à distillation dans un vide partiel d'abord, et l'on a condensé du chlorure d'éthylène (20 g.). Puis 39 g. de chlorosulfonate de β -chloréthyle sont passés à 92° sous 14 mm. 5. Rendement 87 o/o. Constantes mesurées pour le distillat : $n_D^{21^\circ} = 1,4578$ et $d_0^\circ = 1,580$.

Les 20 g. de chlorure d'éthylène ont été lavés à l'eau légèrement alcaline, puis décantés sur chlorure de calcium anhydre. Distillé ensuite, le chlorure est passé entre 83° et 85° sous la pression atmosphérique. Indice du distillat $n_D^{21^\circ} = 1,446$; ce même chiffre a été retrouvé sur un chlorure d'éthylène pur, d'autre provenance.



45 g. de sulfite neutre de β -brométhyle, entourés de glace, ont été additionnés de 21 g. de chlorure de sulfuryle. On a laissé le système revenir à la température ordinaire, et du gaz sulfureux s'est dégagé. 27 g. 5 de chlorosulfonate de

β -brométhyle ⁽¹⁾ $\text{ClSO}^3\text{CH}^2\cdot\text{CH}^2\text{Br}$ sont passés à la distillation sous pression réduite. Rendement 81 o/o. Ce chlorosulfonate bout à 103^0 - 106^0 sous 20 mm., densité $d_{4^0}^{24^0} = 1,863$; indice $n_D^{24^0} = 1,484$. On en déduit la réfraction moléculaire expérimentale 34,32 (pour la raie D); la réfraction moléculaire théorique, calculée à partir de la réfraction moléculaire expérimentale 31,45 du chlorosulfonate de β -chloréthyle, est 34,35.



Lorsqu'on envoie du chlore dans du sulfite de dichloro-1-3-isopropyle, soit à 0^0 , soit à température ordinaire, le liquide se colore immédiatement en jaune verdâtre, et l'on ne constate aucun échauffement; le chlore n'est pas absorbé; aucune réaction ne semble se produire. L'action prolongée du chlore n'engendre qu'une quantité insignifiante de chlorosulfonate, comme le montre une distillation, qui permet de récupérer la presque totalité du sulfite initial. On ne réussit pas mieux en chauffant le sulfite. Il ne s'agit là cependant que d'une inertie chimique facile à vaincre par catalyse. L'irradiation par une lampe électrique ordinaire augmente beaucoup la vitesse de réaction. L'effet produit par une lampe de quelque 500 bougies reste cependant bien inférieur à celui que l'on obtient en ajoutant simplement une ou deux parcelles d'iode au sulfite dissous dans son volume de tétrachlorure de carbone; en présence du catalyseur iode la réaction est rapide et le dégagement de chaleur oblige à refroidir par de la glace pilée. Le sulfite tout seul

⁽¹⁾ Ce chlorosulfonate a été obtenu, à partir du chlorure de sulfo-ryle et de la monobromhydrine du glycol, par Steinkopf, Mieg et Herold (*Ber. d. Gesells.*, 53, 1145); ces auteurs indiquent seulement qu'il bout à 100^0 - 105^0 sous 18 mm., et qu'il est lacrymogène.

serait très visqueux à 0° ; le tétrachlorure de carbone assure au liquide une fluidité suffisante.

Expériences. — *a)* 30 g. de sulfite de dichloro-1-3-isopropyle dissous dans son volume de tétrachlorure et plongé dans la glace, ont été, pendant 4 heures 1/4, traversés par un courant de chlore (à la lumière diffuse du laboratoire). Après une nuit de repos, le liquide revenu à la température ordinaire, restait coloré en jaune verdâtre. Distillé dans le vide, il a, après départ du solvant, cédé entre 80° et 100° sous 3 mm. environ, une fraction lacrymogène (contenant du chlorosulfonate) pesant 3 g. 23 g. de sulfite ont ensuite été récupérés à 148°-149° sous 1 à 2 mm. (indice mesuré $n_D^{19} = 1,510$).

b) 51 g. de sulfite ont été dissous dans du tétrachlorure et refroidis par de la glace; irradiés par une lampe de 50 bougies, ils ont été soumis en même temps, pendant plusieurs heures, à l'action du chlore. On a ensuite, en distillant, recueilli, sous 3 à 4 mm., une fraction 40°-60° pesant 12 g. (trichlorhydrine brute), et une fraction 82°-89° pesant 18 g. (chlorosulfonate). Enfin 21 g. de sulfite inaltéré sont passés à 145°-152° sous 2 mm. environ.

c) Ces 21 g. de sulfite récupéré ont été traités comme les 51 g. initiaux de l'essai *b*, mais en présence d'une lampe de 500 bougies. Outre de la trichlorhydrine, la distillation a fourni 11 g. de chlorosulfonate au lieu des 15 à 16 g. théoriques. Enfin une très faible quantité de sulfite a été récupérée.

d) A 25 g. de sulfite, dilué dans son volume de tétrachlorure, on a ajouté un cristal d'iode. Après avoir entouré de glace, on a fait passer un courant de chlore. Pas de coloration jaune verdâtre persistante ; le liquide agité se décolore rapidement ; sorti de la glace, il manifeste un rapide échauffement qui oblige à le refroidir de nouveau. De toute évidence le chlore réagit bien. Au bout de quelques heures on a distillé dans le vide. 10 g. de trichlorhydrine sont passés

à 80°-100° sous 30 mm. environ ; puis, sous 2 à 3 mm., 18 g. de chlorosulfonate ont distillé (de 75° à 85°), au lieu des 18 g. 7 théoriques ; rendement en chlorosulfonate, 96 o/o. On n'a pas récupéré de sulfite inaltéré.

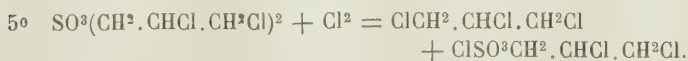
e) Le chlorosulfonate résultant des 4 essais précédents, a été redistillé sous 3 à 4 mm. On a ainsi obtenu un composé incolore, légèrement lacrymogène, bouillant à 86°, sous 3 mm. 5 environ. Densité $d_0^{20} = 1,616$, ou $d_0^{18} = 1,592$ (variation par degré 0,00128). Indice $n_D^{18.5} = 1,482$. On déduit de là la réfraction moléculaire expérimentale 40,74, et l'on calcule 40,90 à partir de la réfraction moléculaire 21,94 du chlorosulfonate de méthyle.

Dosage de chlore (à la chaux). — Subst. 0,7217 ; AgCl, 1,3654. Trouvé o/o : C, 46,80 ; théorique, 46,76.

Ce chlorosulfonate $\text{ClSO}^3\text{CH} \begin{matrix} \swarrow \text{CH}^2\text{Cl} \\ \searrow \text{CH}^2\text{Cl} \end{matrix}$ a déjà été préparé par M. L. Blanchard (1) à partir du chlorure de sulfuryle et de la dichlorhydrine symétrique de la glycérine.

f) La trichlorhydrine $\text{ClCH}^2.\text{CHCl}.\text{CH}^2\text{Cl}$ obtenue a été identifiée comme il suit (2) : Redistillée elle est passée à à 155°-159° ; constantes du distillat : $d_0^{20} = 1,437$; $d_0^{15} = 1,418$ (variation de la densité 0,0013 par degré) ; indice $n_D^{21} = 1,485$. Linnemann (dictionnaire Beilstein) indique le chiffre 1,417 pour densité de la trichlorhydrine à 15°.

Cryoscopie benzénique : substance, 1 g. 577 ; benzène, 50 g. ; abaissement du point de congélation, 1°06 ; masse moléculaire trouvée 149 au lieu de 147,5.



(1) L. BLANCHARD, *Bull. Soc. Chim* [4], 44 (1928), 1196.

(2) Celle qui provenait de la réaction en présence d'iode (d) était légèrement colorée ; on l'a d'abord diluée avec du chloroforme et décolorée par lavage avec de l'eau contenant de l'hyposulfite de sodium.

Le sulfite de dichloro-2-3-propyle ne montre pas moins d'inertie vis-à-vis du chlore que son isomère à chaîne isopropylique. Mais là encore l'iode intervient comme excellent catalyseur. En présence d'une parcelle d'iode, le chlore est absorbé par le sulfite dilué dans son volume de tétrachlorure; un échauffement sensible se produit bientôt, et il y a lieu de continuer l'action dans la glace ⁽¹⁾. En distillant ensuite dans le vide, on recueille de la trichlorhydrine, puis du chlorosulfonate de dichloro-2-3-propyle.

38 g. de sulfite ainsi traités ont donné 15 g. 5 de trichlorhydrine brute passée aux environs de 60° sous 18 mm. (au lieu des 18 g. 5 théoriques), et 25 g. 5 de chlorosulfonate passé à 100°-104° sous 4 mm. 5 (au lieu des 28 g. 2 théoriques). Rendement en chlorosulfonate 90 o/o. Ce chlorosulfonate bouillait à 97° sous 3 mm. 5 environ; densité $d_{0.24}^{24} = 1,577$. Ces chiffres concordent avec ceux que j'ai indiqués pour le chlorosulfonate obtenu à partir du chlorure de sulfuryle.

La trichlorhydrine brute redistillée est passée à 52°-53° sous 16 mm. Le distillat a été identifié par ses propriétés physiques.

Action des chlorures ou des anhydrides d'acides sur les éthers neutres de l'acide sulfureux. — 1° Les éthers de la chlorhydrine sulfurique et le chlorure de sulfuryle sont des chlorures d'acides; ils réagissent sur les éthers neutres de l'acide sulfureux. Cela conduit à penser que les chlorures d'acides en général possèdent la même propriété. Les expériences suivantes corroborent ce point de vue ⁽²⁾ :

a) Quand on chauffe progressivement pendant 10 heures, de 140° à 220°, du chlorure de benzoyle mélangé avec du

⁽¹⁾ Si l'on veut éviter la formation de sulfate par action du chlorosulfonate sur le sulfite.

⁽²⁾ Dans plusieurs essais, je n'ai pu cependant faire réagir les éthers chloroformiques ClCO^2R , qui sont des chlorures d'acides, sur les sulfites d'alcoyles.

sulfite diéthylique en léger excès, du benzoate d'éthyle prend naissance conformément à l'équation :



Après arrêt du gaz sulfureux dans une solution de soude, on condense facilement du chlorure d'éthyle dans une ampoule refroidie.

Une distillation sous pression réduite donne ensuite le benzoate d'éthyle.

75 g. de sulfite diéthylique et 73 g. de chlorure de benzoyle ont ainsi fourni 69 g. de benzoate d'éthyle au lieu des 78 g. théoriques. Rendement 88 o/o. Après rectification, le benzoate obtenu bouillait à 106° sous 25 mm.; densité $d_0^{20} = 1,066$ ou $d_0^{16} = 1,051$ (variation par degré 0,00092).

b) Lorsqu'on fait arriver lentement du chlorure d'acétyle dans du sulfite dipropylique *n. n.* chauffé à 170°-200° et additionné d'un fragment de chlorure de zinc anhydre (qui facilite l'action), on forme de l'acétate de propyle normal.



Le rendement en acétate distillé est supérieur à 90 o/o.

c) De façon tout à fait analogue, le chlorure d'acétyle et le sulfite diéthylique engendrent à peu près quantitativement l'acétate d'éthyle. En présence d'un peu de chlorure de zinc, la réaction se produit facilement entre 30° et 100°.

d) Examinons encore l'action du chlorure d'acétyle sur le sulfite neutre de β -chloréthyle :

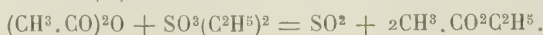


207 g. de sulfite (1 mol.-g.) mélangés à froid avec 98 g. (1,25 mol.-g.) de chlorure d'acétyle et un fragment de chlorure de zinc, ont été chauffés progressivement, maintenus quelque temps à 140°-150°, puis portés enfin jusqu'à 190°-200°. Un liquide a distillé lentement; 2 fois rectifié, il a fourni 117 g. 5 d'acétate de β -chloréthyle au lieu des 122 g. 5 théoriques. Rendement, 96 o/o. Constantes de l'acétate

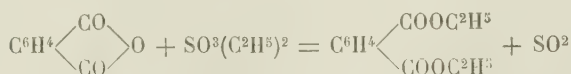
obtenu ⁽¹⁾ : Eb. à 143° (145° corr.) ; densité $d_0^{20} = 1,180$ à 1,179, ou $d_0^{21.5} = 1,154$ (variation par degré 0,0012) ; indice $n_D^{13} = 1,427$ ou $n_D^{19} = 1,424$.

2° Les anhydrides d'acides peuvent être condensés avec les sulfites d'alcoyles ; ils engendrent alors des éthers-sels avec dégagement de gaz sulfureux.

a) Portons, pendant 5 heures environ, à 150°-160°, un mélange équimoléculaire de sulfite diéthylique et d'anhydride acétique ; de l'acétate d'éthyle distille. (Rendement de l'ordre de 80 o/o).



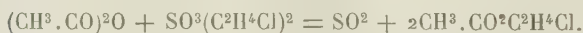
b) Tentons une expérience analogue avec l'anhydride phtalique et le sulfite diéthylique. L'action attendue :



ne se produit pas, même à 230° (réfrigérant ascendant).

Mais on trouve dans le chlorure de zinc fondu un catalyseur qui, à l'état de traces, abaisse la température de réaction des chlorures ou des anhydrides d'acides sur les éthers sulfureux. — Additionné d'un fragment de chlorure de zinc, le mélange d'anhydride phtalique et de sulfite diéthylique donne lieu dès 130°-140°, à un abondant dégagement de gaz sulfureux. Au bout de 3 heures environ, sans dépasser 150°, l'action est terminée, et l'on peut distiller dans le vide le phtalate diéthylique formé. (Rendement obtenu 66 o/o).

c) Enfin, on a essayé la réaction :



104 g. (0,5 mol.-g.) de sulfite neutre de β-chloréthyle, et

(1) La réfraction moléculaire expérimentale (pour la raie D), calculée à partir de $n_D^{19} = 1,424$ et $d_0^{19} = 1,157$, est 27,03. De la réfraction moléculaire expérimentale 22,25, donnée pour l'acétate de méthyle dans les tables de Landolt, on déduit d'autre part, pour l'acétate de β-chloréthyle, le chiffre théorique 27,11.

51 g. (0.5 mol.-g.) d'anhydride acétique ont été chauffés pendant quelques heures, avec un fragment de chlorure de zinc fondu, à 105°-110°, température à laquelle le gaz sulfureux s'est dégagé à bonne vitesse. On a terminé en portant à 145° pendant 2 heures, puis en distillant sous pression ordinaire. 107 g. 5 d'acétate de β -chloréthyle ⁽¹⁾ sont passés à 142°-144°. Rendement 88 o/o.

Les procédés de préparation des éthers neutres de l'acide sulfurique. — 1° Dès 1835, lors de leur étude sur l'alcool méthylique, Dumas et Péligot obtenaient le sulfate diméthylique $\text{SO}^4(\text{CH}^3)^2$, en distillant lentement une partie d'alcool méthylique avec 8 ou 10 parties d'acide sulfurique concentré.

C'est seulement 13 ans plus tard que l'on put passer à l'homologue supérieur, le sulfate diéthylique; en 1848 Wetherill, combinant l'anhydride sulfurique et l'éther ordinaire, obtint un peu de ce composé à côté d'autres produits.

En 1879, la préparation des sulfates diméthylique et diéthylique était de nouveau, — et très soigneusement, — étudiée par Peter Claesson ⁽²⁾. Parlant des éthers de l'acide sulfurique, cet auteur déclare au début de son remarquable mémoire : « Notre connaissance de ces éthers n'a pas maintenu le pas avec le développement de notre connaissance des combinaisons organiques dans les autres domaines. C'est ainsi par exemple qu'on ne connaît le sulfate neutre avec

⁽¹⁾ Les constantes physiques du liquide obtenu étaient les mêmes que celles déjà indiquées pour l'acétate de β -chloréthyle préparé à partir du chlorure d'acétyle et du sulfite. — A 143° l'acétate de β -chloréthyle attaque les bouchons de liège; il est plus commode de le distiller sous pression réduite; il passe alors à 43°-45° sous 13 à 14 mm. Indiquons enfin que ce corps se prépare facilement et rapidement par action de la monochlorhydrine $\text{ClCH}^2\text{CH}^2\text{OH}$ sur le chlorure d'acétyle. Faire tomber goutte à goutte la chlorhydrine dans le chlorure d'acétyle contenu dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant et plongé dans une terrine d'eau à température ordinaire. Agiter, chauffer ensuite jusqu'à ce que le liquide commence à distiller à 143°; laisser refroidir et distiller dans le vide (Rendement obtenu 92 o/o, dans une préparation de 600 g. environ d'acétate).

⁽²⁾ *J. prakt. Ch.*, 19 (1879), 231.

certitude que pour un seul alcool, l'alcool méthylique... Mes recherches ont eu pour but d'écarter cette disproportion, et, autant que possible, d'amener notre connaissance des sulfates des alcools au même degré que celle des autres éthers de ces combinaisons ». J'ai poursuivi l'œuvre de Claesson, et puis reprendre aujourd'hui à mon compte cette dernière phrase écrite il y a plus de 55 ans.

Claesson, en distillant sous pression réduite, perfectionna la méthode de Dumas et Péligot pour l'obtention du sulfate diméthylique ; la même technique, appliquée à l'alcool éthylique, lui fournit, avec un mauvais rendement, le sulfate diéthylique.

L'aptitude du sulfate diméthylique aux doubles décompositions a, dès sa découverte, attiré l'attention : « Distillé sur du sel marin, dit Gerhardt en 1856, dans son *Traité de Chimie Organique*, il donne du gaz chlorure de méthyle et du sulfate de soude. Distillé sur du benzoate de potasse, il donne du sulfate de potasse et du benzoate de méthyle ; avec du formiate de soude, il produit de même du formiate de méthyle. Enfin, en le mettant en contact avec des sulfures alcalins, on obtient du sulfure de méthyle ».

Le sulfate diméthylique est aujourd'hui largement utilisé dans les laboratoires et dans l'industrie. Cependant, malgré les brillantes et précoces promesses de ce chef de file de la série, on s'en tient encore, 100 ans après son apparition, à peu près uniquement à l'emploi de deux éthers neutres de l'acide sulfurique : le sulfate diméthylique lui-même et, dans une plus faible mesure, le sulfate diéthylique ⁽¹⁾. On en trouve la cause dans la difficulté de préparation des autres sulfates dialcooliques.

(1) C'est seulement au xx^e siècle et après un mémoire d'Ullmann, paru en 1903, sur les méthylations, que le sulfate diméthylique est entré dans la pratique courante. Quant au sulfate diéthylique, sa fabrication industrielle à un prix abordable ne remonte qu'à une quinzaine d'années.

2° Le sulfate diméthylque se prépare facilement par action de la chlorhydrine sulfurique, ou plutôt de l'anhydride sulfurique (contenu dans l'oléum), sur l'alcool méthylque, puis distillation dans le vide.

Il se forme d'abord du sulfate acide de méthyle :



ou :



qui, chauffé à 140°-200° dans le vide, subit, avec un rendement de l'ordre de 80 o/o, la réaction :



Le bon rendement du procédé tient, d'une part à ce que l'alcool méthylque n'est pas aisément sulfonable, et d'autre part à ce que le groupement méthyle CH^3 n'a pas tendance à donner un carbure éthylénique.

Mais, appliquée à un autre alcool, la même technique fournira des résultats tout différents. Des réactions parasites se produiront, qui abaisseront le rendement vers 0. Ce sont principalement :

a) Une sulfonation de l'alcool mis en œuvre ; l'alcool éthylique, par exemple, donne, à côté d'acide sulfovinique $\text{SO}^4\text{HC}^2\text{H}^5$, de l'acide iséthionique $\text{HO}.\text{CH}^2 - \text{CH}^2.\text{SO}^3\text{H}$;

b) Un cracking en acide sulfurique et en carbure éthylénique pendant la distillation ; l'acide sulfovinique, par exemple, engendre de l'éthylène :



L'abondance et le bon marché de l'alcool ordinaire peuvent néanmoins permettre l'emploi du procédé pour préparer le sulfate diéthylique (1).

(1) Signalons ici que l'action de la chlorhydrine sulfurique, non plus sur un alcool, mais sur le polyoxyméthylène $(\text{CH}^2\text{O})^n$, a fourni le sulfate de di-*xx'*-chlorodiméthyle $\text{SO}^4(\text{CH}^2\text{Cl})^2$ de manière assez avantageuse [K. FUCHS et E. KATSCHER, *Ber. d. Chem. Gesells.*, 60 (1927), 2293].

3° Une méthode de formation qui semble assez générale pour les éthers sulfuriques symétriques consiste à chauffer un iodure alcoolique avec du sulfate d'argent :

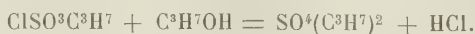


C'est ainsi que Nef ⁽¹⁾ obtint le sulfate dipropylique à partir de l'iodure de propyle normal. L'application d'un tel procédé est évidemment limitée par le prix élevé des matières premières qu'il utilise.

4° Beaucoup plus pratiques apparaissent les essais basés sur l'union des carbures éthyléniques avec l'acide sulfurique. Je me contente de les signaler. La méthode ne peut toutefois (en dehors du sulfate diéthylique), fournir les sulfates des radicaux normaux.

5° On devait naturellement penser, pour se procurer les éthers neutres de l'acide sulfurique, à transformer les éthers ClSO^3R de l'acide chlorosulfonique ; mais l'action des alcools sur ces composés est décevante ; elle n'aboutit pas en proportion satisfaisante au produit attendu. On l'a vu plus haut à propos du chlorosulfonate de méthyle, et Claesson ⁽²⁾ l'avait déjà montré en 1879 pour le chlorosulfonate d'éthyle. Voici encore un essai relatif au chlorosulfonate de propyle normal.

On a cherché à réaliser la réaction :



80 g. de chlorosulfonate de propyle normal, refroidis par de la glace, ont été très lentement additionnés de 35 g. d'alcool propylique normal préalablement distillé sur du sodium. Le liquide était, pendant ce temps, traversé par un courant d'air sec. Après plusieurs heures de repos, il a été chauffé

⁽¹⁾ *A.* 41, 318. — Pour l'obtention du sulfate diéthylique par le même procédé, voir STEMPNEWSKY. *Ber. d. Chem. Gesells.*, 11, 514.

⁽²⁾ Mémoire cité ; paragraphe VI. En mettant en présence l'alcool éthylique et le chlorosulfonate d'éthyle dans des conditions expérimentales variées, Claesson n'a pu obtenir en sulfate diéthylique un rendement supérieur à 20 o/o du rendement théorique.

quelques instants jusqu'à 70°; du chlorure de propyle normal a distillé. On a ensuite agité avec de la glace, rassemblé au tétrachlorure de carbone, décanté, puis distillé dans le vide. 13 g. de sulfate dipropylique sont passés à 108° sous 11 mm. Rendement, 15 o/o.

Bushong ⁽¹⁾ a, en 1903, proposé de substituer aux alcools leurs dérivés sodés mis en suspension dans l'éther anhydre énergiquement refroidi. Ce procédé plutôt pénible est cependant à retenir pour la préparation des éthers sulfuriques mixtes.

Bref, il ne m'a pas semblé inutile d'effectuer de nouvelles recherches pour transformer commodément et avec un bon rendement les éthers chlorosulfoniques en éthers sulfuriques neutres. Parmi les réactions possibles se place l'action des chlorosulfonates sur les sulfites :



Elle est d'ailleurs, comme l'action des chlorures d'acides en général sur les éthers sulfureux, catalysée par un peu de chlorure de zinc, qui permet, si besoin est, d'abaisser la température de réaction.

On a déjà vu qu'elle conduit aux sulfates diméthylique et diéthylique avec un rendement de l'ordre de 90 o/o. Il me reste à montrer maintenant comment je l'ai appliquée avec succès à d'autres radicaux alcooliques.

Préparation d'éthers symétriques de l'acide sulfurique :

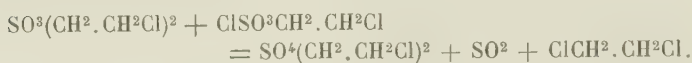
1° *Sulfate symétrique de β-chloréthyle,*



On l'obtient aisément, avec un rendement supérieur à 80 o/o, en chauffant ensemble, pendant quelques heures,

(¹) *J. Am. Chem. Soc.*, 30 (1903), 213.

de 130° à 180°, le chlorosulfonate et le sulfite correspondants (avec ou sans chlorure de zinc). Il se dégage du gaz sulfureux, et du chlorure d'éthylène que l'on condense. On isole le sulfate par distillation sous pression réduite :



Première expérience (sans chlorure de zinc). — Elle a porté sur un mélange de 62 g. de sulfite et de 48 g. 5 de chlorosulfonate. C'est seulement à partir de 160° que le gaz sulfureux s'est dégagé avec une vitesse suffisante ; on a chauffé pendant 3 heures et demie de 160° à 180°.

33 g. de liquide volatil (chlorure d'éthylène brut souillé d'anhydride sulfureux) ont été condensés dans un récipient refroidi, puis agités avec une solution de soude. On a ensuite décanté sur chlorure de calcium, puis distillé ; le liquide est passé à 84°-85° ; densité du distillat $d_4^{20} = 1,280$; indice $n_D^{19} = 1,446$. Ces chiffres identifient le chlorure d'éthylène.

Le produit principal de la réaction a été distillé dans le vide. 50 g. de sulfate sont passés à 125°-128° sous 2 mm. 1/2 à 3 mm., au lieu des 60 g. 4 théoriques. Rendement 82 o/o.

Deuxième expérience (avec chlorure de zinc). — 725 g. de sulfite et 627 g. de chlorosulfonate (3,5 mol.-g. de chacune des deux substances), additionnés d'un fragment de chlorure de zinc, ont été chauffés progressivement en 8 heures, de 130° à 175°, jusqu'à cessation du dégagement gazeux qui avait commencé à bonne vitesse vers 130° (Le chlorure d'éthylène formé a été condensé, puis purifié).

Après refroidissement, le produit brut de la réaction a été lavé à l'eau glacée et décanté sur du chlorure de calcium anhydre (avec un peu de tétrachlorure de carbone agité au contact de l'eau de lavage). Une distillation (d'abord dans le vide de la trompe à eau, puis dans celui d'une pompe à huile), a fourni 700 g. de sulfate passé à 127°-132° sous 3 mm. environ, au lieu des 780 g. théoriques. Rendement 89 o/o.

Le sulfate neutre de β -chloréthyle est une huile incolore et inodore, qui bout à 128° sous 2 mm. $1/2$ à 3 mm., à 130° sous 3 mm. à 3 mm. 5, à 157° sous 14 mm. Densité $d_0^\circ = 1,504$, ou $d_0^{20} = 1,481$ (variation par degré 0,0011). Chauffé avec une solution de chlorure de potassium ou de chlorure de sodium, de préférence acidulée par l'acide chlorhydrique, il donne du chlorure d'éthylène. Très soluble dans l'éther ordinaire, il est presque insoluble dans l'éther de pétrole, semblable en cela au sulfate diméthylique. L'éther de pétrole dissout déjà mieux le sulfate diéthylique; le sulfate dipropylique y est très soluble.

Le sulfate neutre de β -chloréthyle se conserve bien; 2 ans après sa préparation, et même dans un flacon médiocrement bouché à l'émeri, on le retrouve inaltéré, comme le montre sa distillation.

Analyse. — I) C et H : subst. 0,1649; H^2O , 0,0540, CO^2 , 0,1310. Trouvé o/o : C, 21,66; théorique, 21,52. Trouvé o/o : H, 3,66; théorique, 3,61.

II) Cl (*dosage à la chaux*) : subst. 0,5873; AgCl, 0,7600. Trouvé o/o : Cl, 31,99; théorique, 31,80.

2° Sulfate symétrique de chloro-3-propyle

(γ -chloropropyle), $SO^4(CH^2.CH^2.CH^2Cl)^2$.

Dans un mélange de 47 g. 5 de sulfite $SO^3(CH^2.CH^2.CH^2Cl)^2$ et de 38 g. de chlorosulfonate $ClSO^3CH^2.CH^2.CH^2Cl$, on a introduit un fragment de chlorure de zinc, puis chauffé progressivement, en 4 heures, de 110° à 150° (Dégagement de gaz sulfureux). Une distillation dans le vide de la trompe à eau, en chauffant vers 50° - 60° , a fourni 17 g. de chlorure de triméthylène $CH^2Cl - CH^2 - CH^2Cl$, passé à 37° - 41° sous 20 mm. environ.

Le liquide noir résiduel a été, après refroidissement, agité avec de l'eau à température ordinaire, et additionné de tétra-

chlorure de carbone qui a permis de mieux le rassembler. On a décanté, puis agité l'eau de lavage avec de l'éther qui a été joint au reste du liquide. Après dessiccation sur sulfate neutre de sodium, on a filtré (le desséchant a été lavé avec un peu d'éther), puis chassé les solvants dans le vide de la trompe. En distillant enfin sous 4 mm. le liquide noir obtenu, on a recueilli 40 g. de sulfate neutre de chloro-3-propyle (au lieu des 49 g. 4 théoriques). Rendement : 81 o/o.

Les 17 g. de chlorure de triméthylène obtenus présentaient la densité $d_{0^{\circ}}^{25^{\circ}} = 1,178$ (variation 0,0012 par degré), et l'indice $n_D^{25^{\circ}} = 1,446$; ils bouillaient à 120° - 121° (122° - 123° corr.). Réfraction moléculaire expérimentale (raie D) 25,58; réfraction moléculaire théorique (déduite de la formule) 25,78.

Le sulfate symétrique de chloro-3-propyle est un liquide incolore à très légère odeur d'olive, qui devient opalescent sous l'influence d'une trace d'eau. Il bout à 160° - 162° sous 4 mm. environ (163° - 165° corr.); densité $d_{0^{\circ}}^{25^{\circ}} = 1,389$; $d_{0^{\circ}}^{25^{\circ}} = 1,363$ (variation par degré 0,00105); indice $n_D^{25^{\circ}} = 1,460$.

Analyse. — I) S (procédé Carius) : subst. 0,5633 : SO^4Ba , 0,5257. Trouvé o/o : S, 12,82; théorique, 12,77.

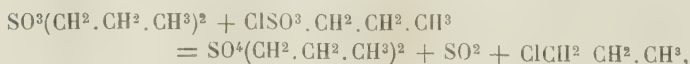
II) Cl (*dosage à la chaux*) : subst. 0,5839; AgCl , 0,6671. Trouvé o/o : Cl, 28,26; théorique, 28,24.

3° Sulfate symétrique de propyle normal,



Dans la préparation de ce sulfate et de ceux qui vont suivre, à cause de la plus grande instabilité des chlorosulfonates mis en jeu, on ne peut élever la température autant que dans les cas précédents.

Pour préparer le sulfate dipropylique par la réaction :



on adoptera la technique suivante : Introduire lentement le chlorosulfonate dans le sulfite chauffé à 80°-90° avec un fragment de chlorure de zinc. Après refroidissement, laver à l'eau, rassembler au tétrachlorure de carbone ou à l'éther, décanter, dessécher, distiller. Rendement, 55 à 60 o/o. Citons une expérience : 160 g. de sulfite (avec une parcelle de chlorure de zinc), et 144 g. de chlorosulfonate ont été employés. Le chauffage a été maintenu entre 80° et 90° (surtout vers 80°) pendant 4 heures 1/2 ; on a terminé en portant une demi-heure à 100° (Pendant ce temps du gaz sulfureux s'est dégagé avec du chlorure de propyle qu'on a en partie condensé). Le goudron très noir obtenu a été agité avec de l'eau et une assez grande quantité de tétrachlorure de carbone. La couche de tétrachlorure a été décantée, mélangée avec de l'éther anhydre, et mise au contact de chlorure de calcium. Distillée sous pression réduite, elle a fourni après départ du solvant 98 g. de sulfate dipropylique passés à 108°-110° sous 11 mm. environ, au lieu des 165 g. théoriques. Rendement 59 o/o.

Le sulfate neutre de propyle normal est un liquide incolore, à odeur forte et assez agréable d'anis poivré (1). Il bout à 93°-94° sous 4 mm., ou à 108°-109° sous 11 mm. Densité $d_{0^{\circ}}^0 = 1,129$; $d_{0^{\circ}}^{17^{\circ}} = 1,112$. Indice $n_D^{20^{\circ}} = 1,4135$.

4° Sulfate symétrique de butyle normal (2),



C'est un liquide incolore, moins odorant que le sulfate dipropylique. Il bout à 103°-105° sous 1 mm. 5 environ, à 112° sous 3 mm. 5, ou vers 117° sous 5 mm. 5. Densité

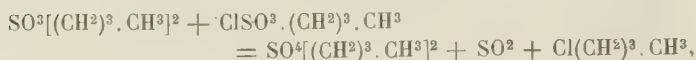
(1) Le sulfate dipropylique sent le « Pernod ». — Le sulfite dipropylique possède une odeur analogue, un peu plus fade cependant.

(2) Déjà obtenu par action du chlorure de sulfuryle sur l'alcool butylique [*C.*, II (1927), 2350, Ralph H. Mc Kee (brevet américain)]. L'obtention du sulfate diamylique par le même procédé est également indiquée. Aucune précision n'est cependant donnée sur les propriétés des composés préparés.

$d_{0^{\circ}}^{0^{\circ}} = 1,080$; $d_{0^{\circ}}^{13^{\circ}} = 1,068$ à $1,069$ (variation par degré 0,0009). Indice $n_D^{13^{\circ}} = 1,425$.

Dosage de soufre (procédé Carius) : subst. 0,2818; SO^4Ba , 0,3155. Trouvé o/o : S, 15,38; théorique, 15,26.

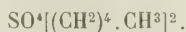
Pour le préparer par la réaction :



on maintient à 80° pendant 5 heures un mélange équimoléculaire de chlorosulfonate et de sulfite avec un fragment de chlorure de zinc. Après agitation avec de l'eau, addition de tétrachlorure, séchage sur sulfate neutre de sodium, on procède à la distillation sous pression réduite. Rendement, 70 o/o environ.

59 g. de sulfite dibutylique et 52 g. 5 de chlorosulfonate de butyle ainsi traités ont fourni 46 g. de sulfate, au lieu des 63 g. 8 théoriques. Rendement 72 o/o.

5° Sulfate symétrique d'amyle normal



Je l'ai obtenu (2 essais) en chauffant pendant 5 heures vers 85° , et avec une trace de chlorure de zinc, un mélange équimoléculaire de chlorosulfonate d'amyle et de sulfite diamylique, puis en lavant à l'eau, extrayant à l'éther de pétrole et abandonnant la solution pendant quelques jours sur du sulfate neutre de sodium (un goudron se dépose peu à peu sur les parois du flacon). Le sulfate d'amyle a été isolé par filtration du liquide, puis distillation dans le vide.

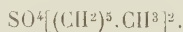
22 g. 5 de sulfite et 20 g. de chlorosulfonate ont fourni 13 g. 5 de sulfate, au lieu des 24 g. théoriques. Rendement 56 o/o.

Le sulfate diamylique est une huile incolore, à odeur poivrée, qui bout à 128° - 130° sous 3 mm. environ. Il cristallise

facilement quand on le refroidit, et fond ⁽¹⁾ à 13°-13°5. Densité $d_{0^{\circ}}^{20^{\circ}} = 1,029$ (variation 0,00094 par degré). Indice $n_D^{20^{\circ}} = 1,429$.

Dosage de soufre (procédé Carius). — Subst. 0,5255; SO⁴Ba, 0,5170. Trouvé o/o : S, 13,52 ; théorique, 13,46.

6° *Sulfate symétrique d'hexyle normal*,

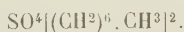


L'action du chlorosulfonate d'hexyle sur le sulfite dihexylique (vers 90°-100°, pendant 4 à 5 heures), a conduit, avec un rendement de 70 o/o, au sulfate dihexylique (Même technique que pour le sulfate diamylique).

Le sulfate dihexylique est une huile incolore qui bout à 147° sous 3 mm. environ. Il cristallise facilement dans un mélange de glace et de sel. Densité $d_{0^{\circ}}^{21^{\circ}} = 1,0036$ (variation par degré 0,0009). Indice $n_D^{21^{\circ}} = 1,433$.

Dosage de soufre (procédé Carius). — Subst. 0,4970; SO⁴Ba, 0,4385. Trouvé o/o : S, 12,10 ; théorique, 12,04.

7° *Sulfate symétrique d'heptyle normal*,



Je l'ai obtenu en chauffant le chlorosulfonate d'heptyle avec le sulfite diheptylique (vers 95° pendant 5 heures ; fragment de chlorure de zinc). Le goudron résultant a été traité comme il sera indiqué plus loin ; cette fois, c'est par cristallisation fractionnée que le sulfate a été isolé.

C'est un liquide incolore, facilement cristallisable. Point de fusion 13°. Densité $d_{0^{\circ}}^{23^{\circ}} = 0,983$ (variation 0,00089 par degré). Indice $n_D^{24^{\circ}5} = 1,435$.

⁽¹⁾ J. Popelier, *C*, III (1923), 1451, a déjà indiqué, pour le sulfate de di-*n*-amyle, le point de fusion 14°.

Dosage de soufre ⁽¹⁾ (procédé Carius). — Subst. 0,6440 ; SO⁴Ba, 0,5060. Trouvé 0/0 : S, 10,79 ; théorique, S, 10,89.

8° Il n'est nullement nécessaire dans ces préparations de partir d'un chlorosulfonate pur, préalablement isolé ; il est souvent commode de le remplacer par le produit brut et non distillé, que donnent l'alcool employé et le chlorure sulfuryle, mis en contact dans des conditions convenables.

Premier exemple : Sulfate dibutylique. — 74 g. (1 mol.-g.) d'alcool butylique normal ont été introduits, en 2 heures et demie, dans 135 g. (1 mol.-g.) de chlorure de sulfuryle refroidi par glace et sel et traversé par un courant d'air sec. Au-dessus du liquide maintenu ensuite à 0°, on a fait le vide pendant quelques instants pour éliminer une partie de l'acide chlorhydrique dissous.

Le produit ainsi obtenu a été ajouté par petites portions à 175 g. (0,9 mol.-g.) de sulfite dibutylique chauffé à 95°-100° (pendant 4 heures) en présence d'un fragment de chlorure de zinc. Du chlorure de butyle normal a été recueilli. Après traitement du liquide noir donné par la réaction (lavage à l'eau glacée, addition de CCl⁴, décantation, séchage sur CaCl², filtration), la distillation finale a fourni 95 g. 5 de sulfate, au lieu des 189 g. théoriques. Rendement 50 0/0.

Deuxième exemple : Sulfate diheptylique. — Dans 50 g. de chlorure de sulfuryle refroidi, et agité par courant d'air, on a fait arriver 42 g. d'alcool heptylique normal. Le liquide a ensuite été porté quelques instants à 50°-60° dans le vide de la trompe à eau (départ d'HCl), puis mélangé avec 90 g. de sulfite diheptylique contenant un fragment de chlorure de zinc. Après avoir, pendant 7 heures, chauffé à 80°-90° (dégagement de SO²), on a lavé à l'eau le liquide refroidi, agité avec de l'éther, décanté la couche supérieure, desséché sur sulfate de sodium anhydre, et filtré. Une distillation dans le vide de la trompe à eau, au bain-marie bouillant d'abord, puis

⁽¹⁾ Analyse faite sur un échantillon coloré en brun, provenant des premières cristallisations.

au bain de paraffine porté jusqu'à 140°, a fourni 34 g. de liquide incolore passé entre 50° et 100° (chlorure d'heptyle brut). En continuant sous 3 mm., on a de plus recueilli 19 g. d'oxyde d'heptyle brut passé entre 50° et 100°. L'on a enfin maintenu quelques instants à 150°-160°; plus rien ne distillant dans ces conditions, on a laissé refroidir. Le résidu a été repris par le pentane normal en excès; un goudron noir (presque solide) s'est séparé. On a filtré; le départ du solvant (sous pression ordinaire d'abord, dans le vide ensuite) a laissé 52 g. de sulfate brut coloré en brun-noir (Rendement 54 o/o).

a) Les 34 g. de chlorure d'heptyle brut ont été redistillés. Ils ont fourni un liquide bouillant à 154°-155° (157°-158° corr.) sous la pression ordinaire; densité $d_{0^{\circ}}^{19^{\circ}5} = 0,869$ (variation 0,0008 par degré); indice $n_D^{19^{\circ}5} = 1,425$. Ces chiffres donnent (pour la raie D) la réfraction moléculaire expérimentale 39,59; du nombre 30,27, réfraction moléculaire expérimentale du chlorure d'amyle normal (tables de Landolt-Börnstein), on déduit d'autre part le nombre théorique 39,51 pour le chlorure d'heptyle.

b) Les 19 g. d'oxyde d'heptyle brut, également redistillés, ont fourni le composé $O(C^7H^{15})^2$, bouillant à 128°-129° sous 10 mm. Densité $d_{0^{\circ}}^{19^{\circ}5} = 0,812$ (variation 0,00074 par degré); indice $n_D^{19^{\circ}5} = 1,430$. Réfraction moléculaire expérimentale (raie D) 68,17; réfraction moléculaire théorique (déduite de la formule) 68,49.

c) Enfin, du sulfate brut coloré on a extrait du sulfate pur complètement incolore, par plusieurs cristallisations dans le pentane (ou dans l'éther de pétrole) que l'on saturait à la température ordinaire, et qu'on refroidissait ensuite par glace et sel.

2° Bref, neuf (1) éthers symétriques de l'acide sulfurique

(1) On verra dans l'appendice comment ce nombre a été porté à seize par MM. Barkenbus (Chas.) et Owen (J. J.). Le sulfate de di-*n*-octodécyle a même été obtenu avec un rendement de 84 o/o.

ont jusqu'ici été préparés, avec des rendements compris entre 95 et 50 o/o, en utilisant la réaction :



qui peut être catalysée par une trace de chlorure de zinc anhydre. Ce sont les sulfates neutres de β -chloréthyle, de γ -chloropropyle, de méthyle, d'éthyle, de propyle *n.*, de butyle *n.*, d'amyle *n.*, d'hexyle *n.*, d'heptyle *n.* La méthode semble applicable chaque fois que le chlorosulfonate n'est pas trop instable ; elle est apte, en particulier, à fournir : *a*) des sulfates symétriques de radicaux chlorés ; *b*) la série des sulfates symétriques des alcools primaires normaux $\text{C}^n\text{H}^{2n+1}\text{OH}$. Puisque l'isolement préalable du chlorosulfonate n'est pas nécessaire et que le sulfate s'extrait facilement par cristallisation fractionnée, la préparation du sulfate neutre du radical octyle *n.* (et plus généralement, sans doute, du radical normal $\text{C}^n\text{H}^{2n+1}$ pour $n > 7$) pourra être calquée sur celle du sulfate diheptylique ⁽¹⁾.

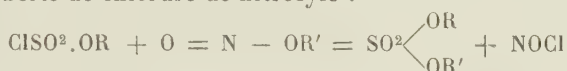
II. — ESSAIS DIVERS CONCERNANT L'OBTENTION DES ÉTHERS NEUTRES DE L'ACIDE SULFURIQUE OU L'ALCOYLATION PAR CES COMPOSÉS

Action des éthers chlorosulfoniques sur les éthers nitreux.
— Dans un tube à essai introduisons du chlorosulfonate de méthyle puis un peu de nitrite d'isoamyle. Une vive réaction se manifeste bientôt par une élévation notable de température, accompagnée d'un dégagement gazeux. Continuons l'addition de nitrite d'inamyle ; bientôt l'odeur lacrymogène et pénétrante, qui décèle les moindres traces de chlorosulfonate de méthyle, s'évanouit entièrement.

⁽¹⁾ La seule difficulté consiste à se procurer à l'état de pureté l'alcool normal à mettre en œuvre.

Versé dans de l'eau froide, le liquide se dissout partiellement; mais il reste une fraction insoluble, analogue à du sulfate diméthylque.

Telle est l'observation initiale qui m'a conduit à vérifier qu'en général un éther nitreux, introduit peu à peu dans un chlorosulfonate légèrement chauffé, engendre un éther sulfurique neutre, avec grand dégagement de chaleur et mise en liberté de chlorure de nitrosyle :



Il y a lieu d'arrêter l'opération dès que le mélange a perdu les propriétés lacrymogènes caractéristiques du chlorosulfonate.

Le rendement ne peut être intégral; dans beaucoup de cas, il dépassera cependant 40 ou 50 o/o en sulfate distillé. Je dirai plus loin ce qu'il faut penser du procédé pour l'obtention des sulfates mixtes. Pour le moment, voyons de façon précise comment atteindre ainsi quelques sulfates symétriques ⁽¹⁾.

1° *Sulfate diméthylque.*

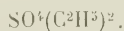


Ayant placé du chlorosulfonate de méthyle dans un bain initialement chauffé vers 80°, on y a dirigé un courant de nitrite de méthyle, réglé de manière à maintenir la température intérieure à une vingtaine de degrés au-dessus de celle du bain. Le gaz jaune, fumant à l'air, qui se dégageait, se condensait en liquide rougeâtre dans une ampoule convenablement refroidie. Elevant peu à peu la température du bain vers 120°, on a laissé celle du liquide en expérience monter jusqu'à 140°-145°. Après retour à la température ordinaire, ce

(1) De l'action des éthers chlorosulfoniques sur les éthers nitreux, rapprochons l'action, sur les mêmes composés, du chlorure d'acétyle et des chlorures de phosphore (L. HENRY, *Bull. Acad. Roy. Belge*, 23, 148).

liquide a été agité avec de l'eau glacée ; une couche inférieure jaune a été séparée, desséchée sur sulfate de sodium anhydre, puis distillée dans le vide. Elle est passée très sensiblement à point fixe, 80° sous 17 mm. environ. Les constantes physiques mesurées pour le distillat $d_4^{0^\circ} = 1,349$ à 1,350 et $n_D^{13^\circ} = 1,389$, sont exactement celles du sulfate diméthylque, qui est ainsi obtenu pur de 1^{re} jet. Rendement, 40 o/o. Il me faut signaler, dans ce cas particulier, l'apparition, au cours de la réaction, d'un solide blanc dont la constitution reste à déterminer, et qui disparaît à la fin.

2° *Sulfate diéthylique,*



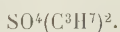
J'en ai étudié plus à fond la production, afin de mettre au point la technique expérimentale, et j'ai porté le rendement jusqu'à 55 o/o en sulfate distillé pratiquement pur.

Quand du chlorosulfonate d'éthyle reçoit un courant assez rapide de nitrite d'éthyle en vapeur, sa température s'élève vite vers son point d'ébullition. Mais il est préférable de disposer le chlorosulfonate dans un bain-marie maintenu vers 80°-90°, afin de réaliser une bonne absorption du nitrite par un débit plus faible. Ce débit sera réglé de façon que la température du liquide demeure stationnaire aux environs de 100° ; le rendement baisse si l'on dépasse notablement cette température. Les gaz mis en liberté sont commodément arrêtés dans une solution de soude. On emploiera un très léger excès de nitrite (de l'ordre de 1/10^e en plus de la quantité prévue par l'équation théorique), le pouvoir lacrymogène du liquide ne s'évanouissant complètement que dans ces conditions. Un plus grand excès diminue le rendement. Bien qu'il soit possible de distiller dans le vide sans lavage à l'eau, ce lavage donne de suite un produit plus pur. Voici, à titre d'exemple, le compte rendu d'une expérience : 434 g. (3 mol.-g.) de

$\text{ClSO}^3\text{C}^2\text{H}^5$, introduits dans un ballon à réfrigérant ascendant, ont été chauffés dans un bain-marie à 80° - 90° . On y a fait arriver progressivement 250 g. de $\text{O} = \text{N} - \text{OC}^2\text{H}^5$ (3 mol.-g. pèsent 225 g.) dont on a surveillé l'admission de façon que la température du liquide reste toujours comprise entre 95° et 105° . Ce liquide s'est coloré en rouge-brun dès le début; il était plus foncé encore à la fin. Refroidi, puis agité avec de l'eau glacée, il a fourni (couche inférieure) 326 g. d'une huile brune légèrement trouble, qui a été abandonnée sur sulfate neutre de sodium jusqu'à parfaite limpidité. Lors de la distillation dans le vide, le thermomètre est monté de suite à 97° sous 17 mm. Après séparation d'une légère tête, on a recueilli 255 g. de liquide incolore, à odeur fine de menthe poivrée, passé à 97° - 98° sous 17 à 15 mm. Le distillat avait pour densité $d_{0^\circ}^{0^\circ} = 1,203$, et pour indice $n_D^{13^\circ} = 1,403$. Rendement, 55 o/o.

Soumis à une redistillation, du sulfate diéthylique, fabriqué dans de semblables opérations, est passé à 97° - 98° sous 16 mm. On a trouvé pour le liquide redistillé $d_{0^\circ}^{0^\circ} = 1,202$, $d_{0^\circ}^{16^\circ} = 1,186$ (variation 0,0010 par degré), et $n_D^{14^\circ 5} = 1,402$.

3° Sulfate symétrique de propyle normal,



Le chlorosulfonate de propyle étant placé dans un bain-marie porté vers 70° , on y introduit lentement du nitrite de propyle en très léger excès, en réglant l'addition de façon à maintenir le mélange vers 80° . Les gaz dégagés sont absorbés dans de la soude. Après refroidissement, le liquide rouge-brun est agité avec de l'eau glacée, décanté, desséché sur SO^4Na^2 , puis distillé sous pression inférieure à 10 mm. si possible. Le sulfate dipropylique passe à 90° - 94° sous 3 mm. $1/2$ à 4 mm.; la distillation est poussée jusqu'à

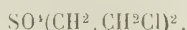
décomposition trop marquée. Rendement, 30 à 40 o/o.
Exemples :

a) On a employé 317 g. (2 mol.-g.) de chlorosulfonate, et 180 g. de nitrite (passé entre 50° et 54° sous 760 mm.). On a récolté 120 g. de sulfate dipropylique incolore passé entre 89° et 91° sous 3 mm. 5. Rendement, 32 o/o. Le distillat avait pour indice $n_D^{20} = 1,414$, et pour densité $d_0^{0} = 1,132$.

b) 141 g. de chlorosulfonate et 89 g. de nitrite (réaction effectuée en 2 heures), ont donné, après lavage à l'eau, 93 g. de sulfate brut décanté sur SO^4Na^2 . On a finalement recueilli 65 g. de sulfate distillé. Rendement, 40 o/o.

Il est essentiel, dans cette préparation, de surveiller constamment la température du chlorosulfonate; au-dessus de 90° une décomposition violente peut survenir; au-dessous de 60° du nitrite peut s'accumuler pour réagir ensuite trop vivement dès que la température s'élèvera.

4° Sulfate symétrique de β -chloréthyle,



Voici une expérience à ce sujet : 166 g. de chlorosulfonate de β -chloréthyle ont été chauffés au bain-marie à 100°. On y a fait tomber goutte à goutte 110 g. de nitrite



de façon à régler la température du liquide à 105°-110°. Puis on a continué pendant 1 heure à chauffer au bain-marie. Après refroidissement et agitation avec de l'eau glacée, une décantation a donné 163 g. d'huile jaune qui, après dessiccation et filtration, s'est réduite à 145 g. de liquide à distiller. Une tête importante est passée au-dessous de 130° sous 18 mm.; 83 g. de sulfate ont ensuite distillé à 160°-162° sous 17 mm. (bain extérieur vers 195°). Rendement, 40 o/o. Indice du distillat $n_D^{14} = 1,464$; densité $d_0^{0} = 1,505$.

Sur deux éthers nitreux chlorés, et sur l'oxydation spontanée des éthers nitreux. — 1° Le nitrite de β -chloréthyle $O=N-O\cdot CH^2\cdot CH^2Cl$, dont nous venons d'examiner l'action sur le chlorosulfonate correspondant, se prépare facilement, comme l'a montré Henry ⁽¹⁾, par addition d'acide chlorhydrique à une solution aqueuse de nitrite de sodium et de monochlorhydrine du glycol. Citons une expérience : dans un ballon refroidi par de l'eau glacée, et contenant en solution aqueuse 3 mol.-g. (242 g.) de monochlorhydrine avec un peu plus de 3 mol.-g. de nitrite de sodium, j'ai fait tomber lentement, et en agitant, de l'acide chlorhydrique ordinaire étendu de son volume d'eau. Une couche verte s'est rassemblée au fond du ballon; elle a été décantée (241 g.) sur SO^4Na^2 . Soumise à la distillation, elle a d'abord dégagé des vapeurs rutilantes et fourni une très légère tête verte (vers 89°); puis 200 g. de liquide jaune clair sont passés à 89°5-90°5. Rendement, 60 o/o. Un léger résidu restait dans le ballon à distillation.

Le nitrite de β -chloréthyle est un liquide jaune pâle, à odeur piquante, qui bout à 89°5-90° sous 760 mm. Indice $n_D^{20} = 1,4125$; densité $d_0^{00} = 1,241$, ou $d_0^{20} = 1,213$ (variation 0,0014 par degré) ⁽²⁾.

J'ai, de façon analogue, et en substituant à la monochlorhydrine du glycol le dichloro-2-3-propanol-1



préparé, avec un rendement de 58 o/o, du nitrite de dichloro-2-3-propyle $O=N-O\cdot CH^2\cdot CHCl\cdot CH^2Cl$. C'est un liquide jaune pâle et lacrymogène, qui bout vers 55° sous

(1) HENRY, *C.*, I (1903), 436.

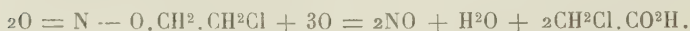
(2) Ces constantes ont été prises presque immédiatement après la distillation. Henry présente le nitrite comme un liquide incolore, bouillant à 95°-96°, et de densité $d^{20} = 1,221$. Il ne semble pas avoir soupçonné la facile oxydation de ce composé, phénomène auquel sont attribuables, sans doute, les écarts entre ses nombres et les miens.

14 mm. Densité $d_{0^{\circ}}^{0^{\circ}} = 1,351$, ou $d_{0^{\circ}}^{22^{\circ}} = 1,323$ (variation 0,0013 par degré). Indice $n_D^{16} = 1,456$. De cet indice et de la densité $d_{0^{\circ}}^{16^{\circ}} = 1,331$, on déduit la réfraction moléculaire expérimentale 32,27 (pour la raie D); la réfraction moléculaire théorique déduite de la formule est 32,12 ⁽¹⁾.

Cryoscopie benzénique: substance 1 g. 293; solvant 38 g. 85; abaissement du point de congélation 1°06. Masse moléculaire trouvée 157, au lieu de 158.

2° Ces nitrites s'altèrent peu à peu en dégageant du bioxyde d'azote NO, qui s'accumule dans les flacons jusqu'à faire sauter les bouchons. Il reste finalement un liquide incolore qui surmonte des cristaux blancs.

Examinons de manière précise le cas du nitrite de β -chloréthyle. Il s'oxyde spontanément en donnant massivement de l'acide monochloracétique dont la majeure partie cristallise d'elle-même:



Au contact de l'oxygène de l'air, la transformation est assez rapide et peut être terminée en moins de quinze jours ⁽²⁾. Il est probable que l'oxyde azotique NO agit alors comme catalyseur en produisant intermédiairement du peroxyde NO² que le nitrite ramène à l'état de bioxyde NO.

La transformation se ralentit si l'air arrive moins librement au liquide. Bien qu'assez lente, en flacon bouché elle se manifeste encore par le dégagement de bioxyde d'azote ⁽³⁾,

(1) L'action du nitrite de dichloro-2-3-propyle sur le chlorosulfonate correspondant a été essayée, et s'est déroulée normalement. Toutefois le sulfate formé s'est décomposé quand on a essayé de le distiller dans le vide.

Le nitrite de dichloro-1-3-isopropyle $\text{O} = \text{N} - \text{O} - \text{CH} \begin{matrix} \nearrow \text{CH}_2\text{Cl} \\ \searrow \text{CH}_2\text{Cl} \end{matrix}$ a été également obtenu, comme son isomère, sous la forme d'un liquide jaune pâle lacrymogène (Ébullition vers 70° sous 22 mm.).

(2) Cela dépend de la surface d'oxydation.

(3) Le bouchon peut être utilement muni d'un tube de sûreté pour éviter une surpression.

et l'on se trouve sans doute alors en présence d'une oxydo-réduction, dans laquelle une partie du nitrite s'oxyderait aux dépens de l'oxygène d'une autre partie.

Expériences : a) L'indice de réfraction du nitrite de β -chloréthyle augmente peu à peu à partir du moment de sa préparation.

Pour un échantillon conservé en flacon bouché, on a mesuré :

Au bout de 2 semaines : $n_D^{20^\circ} = 1,420$

Au bout de 3 semaines : $n_D^{19^\circ} = 1,424$

Au bout de 7 semaines : $n_D^{16^\circ} = 1,433$

Au bout de 11 semaines : $n_D^{19^\circ} = 1,438$.

Un autre échantillon, retrouvé au bout d'un mois et demi dans un tube à essai dont le bouchon avait sauté, présentait l'indice_D^{16°} = 1,440.

b) Le dégagement de bioxyde d'azote pendant l'altération du nitrite est manifeste. Chaque fois que l'on ouvre un flacon contenant du nitrite, et qui est resté bouché pendant un mois ou deux, on constate une forte surpression (jet de gaz). L'atmosphère du flacon au-dessus du liquide est bien incolore; elle vire immédiatement au rouge dès qu'on y insuffle de l'air.

c) *Identification de l'acide monochloracétique.* — En essayant de redistiller un nitrite de β -chloréthyle préparé 3 mois 1/2 auparavant, on n'a récupéré qu'une quantité minime de nitrite. La majeure partie du liquide est passée à 97°-98° sous 20 à 21 mm. ; cette fraction a cristallisé d'elle-même presque entièrement. Après essorage et séjour dans le vide sulfurique, les cristaux fondaient à 61°-62°; ils ne contenaient pas trace d'azote (essai au sodium); leur solution dans l'eau rougissait fortement le tournesol bleu.

Dosage de chlore (à la chaux). — Subst. : 0,4136; AgCl, 0,6302. Trouvé o/o : Cl, 37,69; théorique, 37,53 pour $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$.

Ces cristaux ont été soumis à une recristallisation dans

l'éther de pétrole. Les cristaux purifiés ⁽¹⁾ fondaient à 63°.

Dosage de chlore (à la chaux). — Subst. : 0,4486; AgCl, 0,6806. Trouvé o/o : Cl, 37,53.

d) Au bout de 7 mois, dans un flacon resté débouché par intermittences, du nitrite de β -chloréthyle était transformé en un magma d'aiguilles blanches baignant dans un liquide jaunâtre. 4 mois plus tard, dans le flacon maintenu bouché, ce liquide était entièrement décoloré. Après lavage à l'éther de pétrole et séjour dans le vide sulfurique, les cristaux fondaient à 62°-63°.

e) Enfin, un essai d'irradiation par la lumière ordinaire, en vue d'accélérer la transformation du nitrite de β -chloréthyle, n'a donné aucun résultat ⁽²⁾.

3° On sait depuis très longtemps que le nitrite d'éthyle se décompose spontanément en dégageant du bioxyde d'azote. J'ai vérifié qu'il en est de même pour le nitrite de propyle normal. Ce liquide bout à 50°-54° ; j'ai essayé de le redistiller 10 mois après sa préparation ; rien n'est passé avant 82° ; tout a distillé entre 82° et 122°.

Bref, les éthers nitreux ne se conservent pas. Les faits constatés pour le nitrite de β -chloréthyle permettent de penser qu'à la base de leur altération se trouve essentiellement un phénomène d'oxydation. La question mériterait sans doute d'être étudiée d'une manière générale ⁽³⁾.

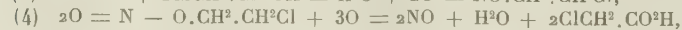
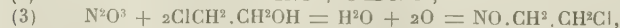
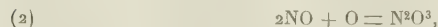
⁽¹⁾ Leur odeur était identique à celle d'un acide monochloracétique d'autre provenance. 63° est le point de fusion indiqué pour cet acide pur par Sudborough et Lloyd (*J. Chem. Soc. London*, 75, 476). Tollens (*B.*, 17, 665) indique 62°5-63°2.

⁽²⁾ L'hydroquinone (antioxygène) retarde la transformation du nitrite de β -chloréthyle.

⁽³⁾ Considérons la monochlorhydrine du glycol. La réaction



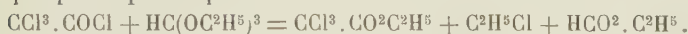
ne se produit pas au simple contact de l'air. Mais faisons entrer en jeu du bioxyde d'azote NO ; nous obtiendrons facilement les 3 réactions successives :



la réaction (4) se produisant cette fois spontanément au contact de

Action des chlorures d'acides sur les éthers orthoformiques — Préparation des éthers symétriques de l'acide sulfurique. — Les chlorures d'acides peuvent réagir sur les éthers orthoformiques ⁽¹⁾ HC(OR)^3 . Suivant les cas, la réaction se produit à froid ou à chaud, sans catalyseur ou en présence d'une trace de chlorure de zinc; elle fournit l'éther-sel du chlorure d'acide mis en jeu.

1° Prenons, en quantités équimoléculaires, de l'orthoformiate d'éthyle $\text{HC(OC}^2\text{H}^5)^3$ et du chlorure de trichloracétyle $\text{CCl}^3.\text{COCl}$. Dans l'orthoformiate chauffé à $95^\circ\text{--}100^\circ$, introduisons peu à peu le chlorure d'acide. Du chlorure d'éthyle se dégage, en même temps que distille un liquide volatil d'où l'on peut extraire du formiate d'éthyle pur. Chauffons enfin progressivement jusqu'à 160° ; puis distillons dans le vide. Nous obtenons du trichloracétate d'éthyle $\text{CCl}^3.\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$, avec un rendement supérieur à 90 o/o du rendement théorique prévu par l'équation :



95 g. de chlorure de trichloracétyle et 80 g. d'orthoformiate ont ainsi fourni 93 g. 5 de trichloracétate pur de premier jet. Rendement, 93 o/o. Constantes mesurées pour le trichloracétate : $d_{0^\circ}^{20^\circ} = 1,409$, $d_{0^\circ}^{20^\circ} = 1,382$ (variation de la densité 0,00135 par degré); $n_D^{14^\circ} = 1,452$.

Dans des conditions analogues (chauffer à $100^\circ\text{--}110^\circ$), le chlorure de monochloracétyle $\text{CH}^2\text{Cl.COCl}$ donne le monochloracétate d'éthyle. Rendement obtenu, 95 o/o en monochloracétate passé à $142^\circ\text{--}143^\circ$.

l'air. Additionnons membre à membre les équations (2), (3) et (4); supprimons les termes communs aux 2 membres; enfin divisons tous les coefficients par 2. Nous obtenons l'équation (1). Le nitrite de β -chloréthyle se présente comme un terme intermédiaire dans l'oxydation de la monochlorhydrine en acide chloracétique.

⁽¹⁾ Il est probable que tous les orthoéthers donneraient des réactions analogues et que le sulfate diéthylique, par exemple, se trouverait engendré avec un bon rendement dans l'action du chlorosulfonate d'éthyle sur l'orthoacétate triéthylique $\text{CH}^3.\text{C(OC}^2\text{H}^5)^3$.

En présence d'un fragment de chlorure de zinc et à 125°-130°, le chlorure de benzoyle $C^6H^5.COCl$ réagit également sur l'orthoformiate d'éthyle. Dans une telle opération, le rendement en benzoate d'éthyle (passé à 96° sous 15 mm.) a atteint 92 o/o.

2° Les chlorures des acides sulfoniques se conduisent comme les chlorures des acides carboxyliques.

Dans du paratoluènesulfochlorure, $p.CH^3.C^6H^4.SO^2Cl$, chauffé vers 110°, faisons couler de l'orthoformiate d'éthyle. Agitons avec de l'eau le produit de la réaction; additionnons-le d'éther ordinaire, décantons, séchons sur sulfate neutre de sodium. Après départ de l'éther, la distillation dans le vide fournit du paratoluènesulfonate d'éthyle cristallisé.

Dans le cas du benzènesulfochlorure $C^6H^5.SO^2Cl$, la réaction s'effectue à 150°-155° avec une trace de chlorure de zinc. Le rendement en benzène sulfonate d'éthyle distillé dépasse 75 o/o.

3° Les chlorures des acides minéraux attaquent aussi les éthers orthoformiques.

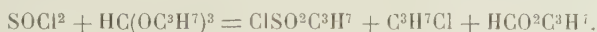
Premier exemple. — Au contact de 2 molécules d'orthoformiate d'éthyle, une molécule de chlorure de thionyle $SOCl^2$ engendre le sulfite diéthylique $SO^3(C^2H^5)^2$.



Après avoir fait tomber le chlorure de thionyle dans l'orthoformiate refroidi par de la glace, on a chauffé peu à peu jusque vers 100°, puis distillé dans le vide. Rendement en sulfite, 80 o/o.

Dans une autre expérience on a employé 1 molécule de $SOCl^2$ pour 1 molécule d'orthoformiate. Il s'est formé du chlorosulfinate d'éthyle $ClSO^2.C^2H^5$ qui, lorsqu'on a chauffé à 50°-100°, s'est décomposé en SO^2 et C^2H^5Cl . Il n'est rien resté finalement dans le ballon utilisé.

Deuxième exemple. — On a préparé du chlorosulfinate de propyle normal par la réaction :



Dans 65 g. de chlorure de thionyle refroidi (glace), on a fait tomber lentement et en agitant 95 g. d'orthoformiate de propyle normal. On a ensuite chauffé jusqu'à 40°, puis distillé dans le vide et recueilli 49 g. de chlorosulfinate. Le chlorosulfinate de propyle normal bout à 42°-43° sous 13 mm. ; indice $n_D^{14^\circ} = 1,459$; densité $d_0^{0^\circ} = 1,238$ à 1,239 ; $d_0^{14^\circ} = 1,221$ (variation de la densité 0,0012 par degré) ⁽¹⁾.

L'orthoformiate tripropylique *n.n.n.* $\text{HC}(\text{O}.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^3)^3$ a été obtenu par action du sodium sur un mélange d'alcool propylique normal et de chloroforme. C'est un liquide incolore à odeur poivrée et fruitée, rappelant le papier d'Arménie. Il bout à 82°-84° sous 12 mm. Densité $d_0^{0^\circ} = 0,896$; $d_0^{12^\circ} = 0,886$ (variation 0,00089 par degré). Indice $n_D^{12^\circ} = 1,411$.

Troisième exemple. — En introduisant peu à peu 1 molécule d'orthoformiate d'éthyle dans une molécule de chlorure de sulfuryle, puis distillant dans le vide, on recueille du chlorosulfonate d'éthyle accompagné d'une quantité plus faible de sulfate diéthylique. Une expérience a ainsi donné 61 g. de chlorosulfonate pour 24 g. de sulfate.

Les éthers de la chlorhydrine sulfurique (acide chlorosulfonique) sont aussi des chlorures d'acides. On trouve dans leur action sur les éthers orthoformiques une bonne méthode de préparation des éthers symétriques de l'acide sulfurique :



(1) Il en résulte 31,93 pour réfraction moléculaire expérimentale. — J'ai également préparé du chlorosulfinate de propyle, avec un rendement de 90 o/o, par action du chlorure de thionyle sur l'alcool propylique. Il bouillait à 46° sous 10 mm., avait pour indice $n_D^{22^\circ} = 1,456$ et pour densité $d_0^{0^\circ} = 1,239$, ou $d_0^{22^\circ} = 1,212$ (variation 0,0012 par degré). De ces chiffres résulte la réfraction moléculaire expérimentale 31,97.

A) *Préparation du sulfate diéthylique.* — On part de l'orthoformiate d'éthyle qui est un produit commercial. Le procédé est *très rapide* et son rendement est de l'ordre de 90 o/o.

Le chlorosulfonate d'éthyle $\text{ClSO}^3\text{C}^2\text{H}^5$ et l'orthoformiate triéthylique sont utilisés en proportions équimoléculaires. Le chlorosulfonate est placé dans un ballon relié à un réfrigérant descendant ; on lui ajoute d'un coup la dixième partie de l'orthoformiate ; en quelques minutes, la température du liquide s'élève spontanément de plus de 30° . Faisant alors couler peu à peu l'orthoformiate, on règle son débit de façon à maintenir la température du mélange entre 65° et 75° . Du chlorure d'éthyle se dégage et un liquide volatil distille de manière continue. Quand tout l'orthoformiate a été versé, on chauffe (pendant 1 heure environ) dans un bain porté progressivement de 80° à 100° . Après refroidissement, le contenu (légèrement jaune) du ballon est agité avec de l'eau ; on l'additionne de tétrachlorure de carbone pour mieux le rassembler. On décante et l'on sèche sur chlorure de calcium ou sur sulfate de sodium. Le liquide est ensuite filtré ; le solide résiduel est lavé avec de l'éther qui est joint au reste du filtrat. Commencée sous pression ordinaire, la distillation est continuée dans le vide. Le sulfate diéthylique (qui passe à 94° - 95° sous 14 mm.) est obtenu pur de premier jet.

489 g. de chlorosulfonate et 501 g. d'orthoformiate ainsi traités ont fourni 465 g. de sulfate (constantes mesurées : $n_D^{14} = 1,402$; $d_4^{20} = 1,198$ à $1,199$). Rendement 89 o/o. L'addition de l'orthoformiate au chlorosulfonate n'a pas demandé 2 heures.

On abrège la préparation en supprimant le lavage à l'eau et en distillant directement le produit de la réaction. Le sulfate obtenu est très suffisamment pur pour tous usages courants.

Dans une opération ainsi effectuée sur les mêmes quantités

que dans l'exemple précédent, on a recueilli 474 g. de sulfate distillé ⁽¹⁾. Rendement, 91 o/o.

On a également essayé de préparer du sulfate diéthylique en partant, non plus du chlorosulfonate d'éthyle, mais du chlorure de sulfuryle, conformément à la réaction :



Le rendement obtenu a été de 76 o/o. Dans 296 g. d'orthoformiate contenus dans un ballon en relation avec un réfrigérant descendant, on a fait tomber peu à peu, en agitant 135 g. de chlorure de sulfuryle. Cette addition a été réglée de façon à maintenir la température à 40°-50°. Il s'est dégagé du chlorure d'éthyle et un peu de gaz sulfureux. Dès les premières gouttes de chlorure de sulfuryle un solide blanc s'est formé, qui a disparu lorsque la température a atteint 45°. Après refroidissement et repos d'une nuit, les parois du ballon étaient recouvertes d'une légère couche de ce solide. On a distillé, d'abord sous pression atmosphérique, puis dans le vide. 117 g. 5 de sulfate sont passés à 89° sous 10 mm. environ, au lieu des 154 g. théoriques.

b) *Préparation du sulfate symétrique de propyle normal*, $\text{SO}_4(\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^3)^2$, à partir de l'orthoformiate de propyle normal.



Dans l'orthoformiate d'abord chauffé vers 80°, on fait tomber, en une heure environ, la quantité équimoléculaire de chlorosulfonate de propyle. Cette addition qui est exothermique, est réglée de manière que la température du mélange se maintienne entre 85° et 95°. On chauffe enfin une demi-

⁽¹⁾ Au cours des deux opérations qui viennent d'être mentionnées, 780 g. de liquide volatil (formiate d'éthyle brut et chlorure d'éthyle dissous) ont été recueillis. Ce liquide a distillé presque tout entier entre 52° et 55° (le point d'ébullition indiqué pour le formiate d'éthyle étant 54°). On en a extrait du formiate sensiblement pur, pour lequel on a mesuré $d_0^{0^\circ} = 0,942$ et $n_D^{20^\circ} = 1,360$.

heure à 100°-105°. Un liquide (chlorure et formiate de propyle) distille pendant ce temps.

Le liquide noir résultant de l'opération est agité avec de l'eau, puis, après addition de tétrachlorure de carbone ou d'éther, décanté sur chlorure de calcium ou sulfate de sodium. Une distillation dans le vide fournit le sulfate dipropylique qui passe à 110°-112° sous 13 mm. Rendement 65 à 70 o/o.

c) *Préparation du sulfate symétrique de butyle normal*, $\text{SO}_4(\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^3)^2$, à partir de l'orthoformiate de butyle normal.

On a chauffé à 70°-80° pendant quelques heures un mélange équimoléculaire de chlorosulfonate $\text{ClSO}^3.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^3$ et d'orthoformiate $\text{HC}(\text{O}.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^3)^3$. Le produit obtenu a été traité comme dans la préparation du sulfate dipropylique. Rendement obtenu en sulfate dibutylique, 55 o/o.

Le formiate de butyle normal $\text{HCO}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^3$ recueilli dans cette action a été redistillé; il est passé à 105°-109°. Indice $n_D^{23} = 1,389$; densité $d_4^{23} = 0,885$; ces constantes conduisent à la réfraction moléculaire expérimentale 27,26. D'autre part, de la réfraction moléculaire expérimentale 18,01 du formiate d'éthyle (tables de Landolt-Börnstein), on déduit pour le formiate de butyle la réfraction moléculaire théorique 27,24.

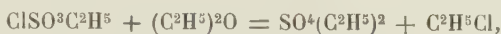
L'orthoformiate tributylique *n. n. n.* a été préparé par action du sodium sur un mélange de chloroforme et d'alcool butylique normal. C'est un liquide incolore; son odeur est plus faible que celle de l'orthoformiate tripopylique; il bout à 121°-122° sous 12 à 13 mm. Densité $d_0^{0} = 0,888$, $d_0^{20} = 0,872$, $d_0^{12} = 0,878$ (variation 0,0008 par degré); indice $n_D^{12} = 1,422$.

Analyse. — Subst. 0,0936; H_2O ; 0,1022; CO_2 , 0,2310. Trouvé o/o : H, 12,21; C, 67,30. Théorie o/o : H, 12,15; C, 67,17.

Principe de trois méthodes pour l'obtention des éthers sulfuriques neutres.

1° *Action du chlorosulfonate d'éthyle sur l'éther ordinaire.* — Nous avons vu comment les éthers chlorosulfoniques réagissent sur les sulfites d'alcoyles SO^3R^3 , sur les carbonates d'alcoyles CO^3R^2 , ou sur les éthers orthoformiques HC(OR)^3 . Dans toutes ces réactions, le composé attaqué par le chlorosulfonate perd le groupe d'atomes OR^2 . Il est alors naturel de chercher si les chlorosulfonates ne réagissent pas sur les éthers-oxydes.

J'ai, de fait, réalisé la réaction :



en présence d'un peu de chlorure de zinc catalyseur.

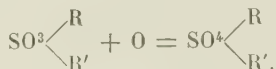
Dans 74 g. (environ 1/2 mol.-g.) de chlorosulfonate d'éthyle chauffé dans un bain maintenu à 100°-105°, on a introduit goutte à goutte, en 2 heures et demie, un peu moins de 3/4 de mol.-g. d'oxyde d'éthyle anhydre. Du chlorure d'éthyle s'est dégagé, accompagné de gaz sulfureux ; un peu d'éther ordinaire a distillé. A la fin, on n'a plus obtenu aucun dégagement, même en chauffant à 110°. Le liquide noir résultant de cette action a fourni, par distillation sous pression réduite, 38 g. de sulfate diéthylique. Restait un goudron indistillable. Rendement en sulfate, 48 o/o.

Le rendement est, comme on l'a vu, bien meilleur avec le sulfite diéthylique, le carbonate diéthylique, ou l'orthoformiate triéthylique, qui fonctionnent, pour ainsi dire, comme sources d'éther « à l'état naissant ».

2° *Oxydation du sulfite symétrique de propyle normal.* — Les éthers sulfureux se préparent aisément à partir des alcools et du chlorure de thionyle ou du chlorure de soufre. Ils résistent à des températures plus élevées et bouillent moins haut que les sulfates correspondants. Contrairement

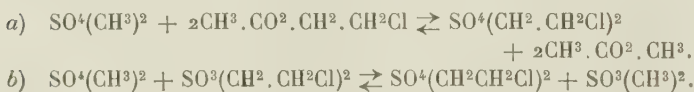
aux sulfites des métaux, comme le sulfite neutre de sodium, ils ne s'oxydent pas spontanément au contact de l'air.

Il semble cependant que leur oxydation pourrait avantageusement conduire aux sulfates d'alcoyles :



La possibilité d'une telle transformation est démontrée par l'essai suivant : Du sulfite symétrique de propyle normal $\text{SO}^3(\text{C}^3\text{H}^7)^2$ a été converti en sulfate dipropylique par oxydation permanganique. Le sulfite employé (Eb. : 82° sous 15 mm., $d_0^{20} = 1,042$, $d_0^{16} = 1,026$, $n_D^{16} = 1,426$) a été agité à froid avec un excès de solution de permanganate de potassium. Après extraction au tétrachlorure de carbone, on a distillé dans le vide. Un liquide incolore est passé à $87^\circ\text{--}89^\circ$ sous 3 mm. 5 environ ; indice $n_D^{18} = 1,414$, densité $d_0^{20} = 1,12$ à $1,13$; on reconnaît le sulfate dipropylique.

3° Echange de radicaux entre le sulfate diméthylque et l'acétate ou le sulfite de β -chloréthyle.



a) 63 g. de sulfate diméthylque (0,5 mol.-g.), mélangés avec 245 g. (2 mol.-g., donc excès d'une mol.-g.) d'acétate de β -chloréthyle, ont été chauffés à 140° pendant 9 heures. 56 g. d'un liquide volatil ont peu à peu distillé avec une vitesse décroissante ; leur redistillation a fourni surtout de l'acétate de méthyle passé à $56^\circ\text{--}58^\circ$.

Soumis à la distillation dans le vide, le mélange a d'abord rendu de l'acétate de β -chloréthyle et un peu de sulfate diméthylque. Une fraction est ensuite passée vers 100° sous 2 mm. 5 à 3 mm., formée essentiellement, sans doute, de sulfate mixte de méthyle et de β -chloréthyle. Enfin 64 g. de sulfate symétrique de β -chloréthyle ont été recueillis. Rendement en ce sulfate, 57 o/o.

b) 30 g. de sulfate diméthylque ont été chauffés avec 90 g. (donc excès de 41 g.) de sulfite de β -chloréthyle, à 165°-170° pendant 3 heures 1/2. Du sulfite diméthylque a distillé lentement, et un léger dégagement de gaz sulfureux s'est manifesté pendant toute l'opération. Finalement, une distillation dans le vide a fourni 32 g. de sulfate de β -chloréthyle passés à 156°-163° sous 14 mm. Rendement, 60 o/o (1).

Le sulfate di-isopropylique (2) $\text{SO}_4 \left(\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix} \right)^2$. — Marcelin Berthelot obtint le premier une petite quantité de ce corps (1 g. environ) en unissant le propylène à l'acide sulfurique (3). Bushong (4), en 1903, en prépara près de 5 g. par action (vers — 10°) du chlorure de sulfuryle sur l'isopropylate de sodium en suspension dans l'éther anhydre. En reprenant ce procédé et perfectionnant la technique, L. Bert (5) (1925) réussit à élever à 25 o/o le rendement en

(1) Le principe d'une autre méthode d'obtention des éthers sulfuriques neutres (action des sulfates acides SO_4HR sur les chlorosulfonates ClSO_2R) se trouve dans l'expérience suivante, où l'on a réalisé la réaction :



12 g. d'alcool propylique normal ont été ajoutés lentement à 23 g. de chlorhydrique sulfurique refroidie par glace et sel.

Le liquide noir obtenu a ensuite été porté vers 30° dans le vide de la trompe à eau (départ de gaz); refroidi de nouveau dans de la glace et additionné d'un fragment de chlorure de zinc, il a reçu peu à peu 28 g. 5 de chlorosulfinate de propyle normal; des gaz sulfureux et chlorhydrique se sont dégagés.

Après une journée de repos à la température ordinaire, le système a été agité avec de l'eau glacée; la couche inférieure séchée et distillée sous 3 mm. a fourni 10 g. de sulfate neutre de propyle normal. Rendement, 28 o/o. Le défaut de la méthode réside en une désalcoylation du sulfate formé par l'acide chlorhydrique engendré.

(2) R. LEVAILLANT, *C. R. Acad. Sc.*, 188 (1929), 261.

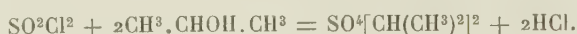
(3) Ce procédé a été repris en 1930 par W. R. Ormandy et E. C. Craven (*Chem. and Ind.*, 49 (1930), 362 ou *C.*, 11 (1930), 2508). Ces auteurs ont obtenu le sulfate neutre d'isopropyle sous forme d'une huile jaune de densité $d_{15}^{15} = 1,115$ et d'indice 1,412, qui se décompose quand on cherchait à la distiller sous 5 mm.

(4) BUSHONG, *J. Am. Chem. Soc.*, 30 (1903), 212.

(5) L. BERT, *Bull. Soc. Chim.*, 37 (1925), 1257.

produit brut non distillé. Après Bushong, il présente le composé en question comme éminemment altérable et à employer de suite.

En faisant agir l'alcool isopropylique sur le chlorure de sulfuryle refroidi, je n'ai pu, contrairement à mon attente, isoler le chlorosulfonate d'isopropyle; mais j'ai constaté en revanche que le sulfate symétrique d'isopropyle prend naturellement naissance dans cette action.



On peut facilement, par action directe de l'alcool isopropylique sur le chlorure de sulfuryle, préparer le sulfate di-isopropylique avec un rendement supérieur à 30 o/o du rendement prévu par l'équation précédente.

L'alcool isopropylique anhydre et le chlorure de sulfuryle sont employés dans les proportions fixées par cette équation. Dans le chlorure de sulfuryle bien refroidi par de la glace, et traversé par un léger courant d'air sec, on fait tomber goutte à goutte et lentement l'alcool isopropylique. Après avoir admis, pendant un quart d'heure, un courant d'air plus violent, on agite le liquide avec de la glace pilée qui fond en grande partie; l'eau de lavage obtenue sent fortement le gaz sulfureux et décolore le permanganate de potassium. La couche supérieure est séparée; puis agitée avec une solution très diluée de soude caustique. Après quelques heures de repos, la couche inférieure est décantée, lavée à l'eau, puis décantée une dernière fois. On y mélange la moitié de son volume d'éther anhydre, ce qui la rend immédiatement très limpide; on abandonne ensuite quelques heures sur un peu de chlorure de calcium. L'éther ordinaire est chassé dans le vide de la trompe à eau; on distille enfin sous 3 à 4 mm. au plus, sans élever la température au-dessus de 90°. Presque tout le liquide distille alors (entre 72° et 82° sous 3-4 mm.); on s'arrête dès qu'une décomposition

apparaît, faisant baisser le vide; il reste un faible résidu brun clair. (1) et (2).

Exemple. — A 270 g. (2 mol.-g.) de SO_2Cl_2 , on a ajouté 240 g. (4 mol.-g.) d'alcool isopropylique, en 3 heures 1/2. Finalement 125 g. de sulfate ont été recueillis entre 77° et 82° sous 4 mm. environ, au lieu des 364 g. théoriquement possibles. Rendement 34 o/o. 26 g. de liquide brun restaient dans le ballon à distillation.

Le liquide recueilli, parfaitement incolore et pratiquement pur, est redistillable totalement sous 2 à 3 mm. (si l'on ne chauffe pas au-dessus de 85°). Mais sous 3 à 4 mm., si l'on chauffe vers 90°, une petite portion se décompose généralement en fin de distillation.

Le sulfate neutre d'isopropyle est un liquide incolore, soluble dans la ligroïne, et dont l'odeur rappelle à la fois le pétrole, le camphre et l'acétone. Il bout à 78°-80° sous 3 mm. 7; indice $n_D^{17^\circ} = 1,409$; densité $d_0^0 = 1,118$, $d_0^{17^\circ} = 1,101$.

Il se conserve pour ainsi dire indéfiniment à 0°. A la température ordinaire (20° environ), les échantillons préparés comme on vient de l'indiquer se sont bien conservés pendant 2 mois environ, sans jaunir, leur indice de réfraction, pris

(1) De tels résidus sont encore utilisables quand on les traite comme il suit : lorsqu'au cours d'une distillation un sulfate di-isopropylique se décompose, arrêter immédiatement l'opération, refroidir le résidu, l'agiter avec de l'eau glacée légèrement alcaline, rassembler à l'éther ou au CCl_4 , sécher sur SO_4Na_2 ou CaCl_2 , chasser le solvant dans le vide de la trompe, puis distiller sous 4 mm. au plus.

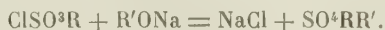
(2) J'ai indiqué (*C. R. Ac. Sc.*, 188 (1929), 261) une variante de ce procédé. Elle consiste essentiellement à diluer le chlorure de sulfuryle dans du tétrachlorure de carbone, ce qui permet d'ajouter plus rapidement l'alcool isopropylique sans diminuer le rendement. On est par contre obligé, lors de la distillation finale, de chauffer plus longtemps et plus fort (à 70°) pour chasser (dans le vide de la trompe à eau) le tétrachlorure moins volatil que l'éther ordinaire. Citons une expérience : 405 g. (3 mol.-g.) de SO_2Cl_2 dissous dans 203 g. de CCl_4 , et 360 g. (6 mol.-g.) d'alcool isopropylique ont ainsi fourni 185 g. de sulfate passé entre 75° et 80° sous 3 à 4 mm. 3 mol.-g. de sulfate pesant 546 g., le rendement atteint $\frac{185}{546}$ ou 34 o/o.

avec 3 décimales, demeurant constant. C'est seulement à partir de ce temps qu'ils ont, en général, commencé à se colorer, et à manifester, par un dégagement de gaz sulfureux, une décomposition progressive. Au bout de plusieurs mois, ils étaient devenus d'un brun-violet foncé (1).

La stabilité du sulfate neutre d'isopropyle à la température ordinaire n'est donc que relative. Il s'altère de plus en plus vite quand la température augmente, et comme le montrent ses distillations, sa décomposition est assez rapide au-dessus de 90°. Bref, il est beaucoup moins robuste que son isomère, le sulfate neutre de propyle normal, qui, supportant sans décomposition une température de 140°, peut être distillé dans le vide de la trompe à eau.

Les éthers mixtes de l'acide sulfurique. — 1° Ces éthers sont du type $\text{SO}^4 \begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{R}' \end{smallmatrix}$, où R et R' représentent deux radicaux alcooliques différents.

Ils ont été peu étudiés. Bushong, puis Bert en ont obtenu quelques-uns par la réaction :



effectuée à basse température.

J'ai moi-même, par cette méthode, préparé le sulfate mixte

de méthyle et de propyle normal, $\text{SO}^4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}_3 \end{smallmatrix}$, en

(1) S. Medwedew et E. Alexejewa (*Ber. d. Chem. Gesells.*, 65 (1932), 3/2, 131-133, Moscou, C., II (1932), 1613) ont récemment montré que le sulfate di-isopropylique présente une grosse sensibilité aux traces d'acides. Ayant préparé ce corps par la méthode de Bert, ils l'ont lavé à la sonde étendue ; ils ont alors constaté que « le sulfate di-isopropylique, entièrement débarrassé de traces d'acides minéraux, est tout à fait stable et distillable dans le vide, Kp_7 94° ». Ces deux auteurs russes ignoraient visiblement ma note parue aux *C. R.* en 1929. J'ajoute que je ne puis considérer le sulfate di-isopropylique comme « tout à fait » stable, mais seulement comme capable de se conserver 2 ou 3 mois, sans altération sensible, vers 20°. La décomposition même de ce sulfate doit engendrer du sulfate *acide* d'isopropyle.

faisant agir le chlorosulfonate de propyle normal sur le méthylate de sodium refroidi et mis en suspension dans l'éther anhydre. C'est un liquide incolore à odeur douce assez agréable, qui bout à 79°-80° sous 5 mm. environ. Indice $n_D^{20} = 1,403$; densité $d_0^{0°} = 1,203$, ou $d_0^{20°} = 1,182$ (variation 0,00106 par degré).

2° J'ai essayé d'appliquer à la préparation des sulfates mixtes les méthodes que j'ai précédemment exposées pour les sulfates symétriques.

a) En vue d'arriver au sulfate mixte de méthyle et d'éthyle, j'ai fait réagir le nitrite d'éthyle sur le chlorosulfonate de méthyle :



ou le nitrite de méthyle sur le chlorosulfonate d'éthyle. Dans les deux cas, la distillation a montré que le produit brut contenait à la fois du sulfate diméthylque, du sulfate mixte de méthyle et d'éthyle, et du sulfate diéthylque. Le sulfate mixte a été recueilli comme fraction intermédiaire passée à 88°-93° sous 18 mm. C'était un liquide incolore, qui, redistillé, avait pour indice $n_D^{15°} = 1,397$, et pour densité $d_0^{15°} = 1,254$. Ces chiffres donnent 26,90 pour réfraction moléculaire expérimentale, alors qu'on prévoit 27,13 à partir de la réfraction moléculaire expérimentale 31,75 du sulfate diéthylque.

Ce composé a été soumis à plusieurs distillations successives. Au cours de chacune d'elles la température, sous pression fixe, n'est jamais restée complètement invariable, et l'on a toujours récolté une légère tête de sulfate diéthylque ainsi qu'une légère queue de sulfate diéthylque.

b) Dans l'action du nitrite d'éthyle sur le chlorosulfonate de β -chloréthyle $ClSO^3CH^2.CH^2Cl$, il s'est aussi formé un mélange de 3 sulfates : le sulfate diéthylque, le sulfate

mixte d'éthyle et de β -chloréthyle, le sulfate symétrique de β -chloréthyle. Le sulfate mixte, $\text{SO}_4 \begin{smallmatrix} \text{C}^2\text{H}_5 \\ \text{CH}^2.\text{CH}^2\text{Cl} \end{smallmatrix}$, est passé à $112^\circ\text{--}117^\circ$ sous 6 mm. environ; indice $n_D^{19^\circ} = 1,433$; densité $d_0^\circ = 1,366$, ou $d_0^{19^\circ} = 1,344$; réfraction moléculaire expérimentale 36,46; réfraction moléculaire théorique 36,61 (à partir du sulfate diéthylique). Là encore plusieurs distillations successives n'ont pu fournir un composé complètement pur.

c) C'est encore un mélange des trois sulfates possibles qu'engendre l'action du chlorosulfonate de β -chloréthyle sur l'orthoformiate triéthylique.

d) On a fait réagir à $80^\circ\text{--}100^\circ$, en présence d'un fragment de chlorure de zinc, le chlorosulfonate de méthyle sur le sulfite dipropylique. Après lavage à l'eau glacée, le liquide résultant s'est montré formé essentiellement de sulfate dipropylique et de sulfate méthylpropylique. Le radical méthyle était en grande partie passé à l'état de chlorure de méthyle.

Tous ces essais, effectués à chaud, s'avèrent peu avantageux pour la préparation des sulfates mixtes. Indépendamment de ce qui peut être particulier à chaque réaction, une raison générale en rend compte: c'est la grande mobilité des radicaux dans les éthers sulfuriques.

3° Chauffons un sulfate mixte pur $\text{SO}_4 \begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{R}' \end{smallmatrix}$. Entre ses différentes molécules les radicaux R et R' tendent à s'échanger. Au bout d'un temps d'autant plus court que la température sera plus élevée, un équilibre dynamique sera atteint; le sulfate mixte va se trouver transformé en un mélange, où coexisteront en proportions déterminées (¹) les trois sulfates

(¹) 50 o/o de sulfate mixte, et 25 o/o de chacun des sulfates symétriques.

SO^4R^2 , $\text{SO}^4\text{RR}'$ et $\text{SO}^4\text{R}'^2$. Le même état d'équilibre pourrait d'ailleurs être réalisé par chauffage d'un mélange équimoléculaire des deux sulfates symétriques SO^4R^2 et $\text{SO}^4\text{R}'^2$.

On comprend alors qu'une distillation, à une température de l'ordre de 100° , décompose toujours légèrement un sulfate mixte. Tous les sulfates mixtes jusqu'ici préparés ayant finalement subi une distillation, il est probable qu'aucun d'eux n'a été obtenu tout à fait pur.

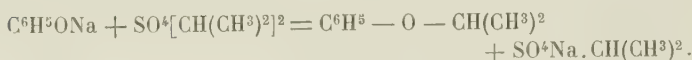
Il semble donc que la question doive être reprise ; c'est par cristallisation fractionnée qu'il faudra finalement extraire le sulfate mixte. Et c'est bien à froid qu'il est préférable d'effectuer, comme l'ont fait Bushong et Bert, la réaction engendrant le sulfate mixte. Convenablement réalisée, l'oxydation

des sulfites mixtes $\text{SO}^3 \begin{smallmatrix} \diagup \text{R} \\ \diagdown \text{R}' \end{smallmatrix}$, actuellement connus, se substituerait sans doute avantageusement à la méthode qu'ont employée ces auteurs.

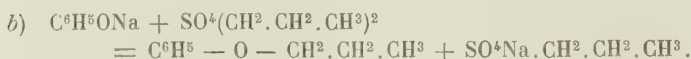
Alcoylation par les éthers symétriques de l'acide sulfurique ; leur conduite vis-à-vis des composés organo-halogéno-magnésiens. — 1° La méthylation des phénols par le sulfate diméthylique ou leur éthylation par le sulfate diéthylique sont bien connues. Voici, dans le même sens, deux expériences concernant l'action *a*) du sulfate neutre d'isopropyle, *b*) du sulfate dipropylique normal, sur le phénate de sodium.

a) A la solution tiède de 24 g. de phénol et 25 g. de soude dans 60 cm³ d'eau, placée dans un ballon à réfrigérant ascendant, on a ajouté d'un coup 45 g. de sulfate neutre d'isopropyle. Par agitation, une élévation notable de température s'est manifestée. On a maintenu 4 heures vers 80° , tout en agitant de temps à autre. Après refroidissement et addition d'eau pour dissoudre le solide formé, on a extrait à l'éther, séché sur chlorure de calcium, puis distillé dans le vide au

bain-marie. On a recueilli 16 g. de produit brut à odeur assez agréable. Rendement, 47 o/o.



Le liquide obtenu, soumis à redistillation, est passé surtout entre 63° et 65° sous 11 mm. Constantes de cette fraction : $n_D^{17.5} = 1,4983$; $d_0^{20} = 0,959$ ⁽¹⁾ ; $d_0^{17.5} = 0,943$. On en déduit, pour la réfraction moléculaire expérimentale, le chiffre 42,32 ; on calcule d'ailleurs, pour $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{O} - \text{CH}(\text{CH}^3)^2$ le chiffre 42,24 à partir de la réfraction moléculaire expérimentale de l'anisol. ⁽²⁾ et ⁽³⁾.

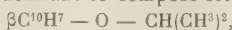


Dans le cas du sulfate symétrique de propyle normal (avec un quart de phénol en excès, il est vrai, le rendement en produit brut s'est élevé à 66 o/o, et l'on a, en fin de distillation, récupéré un peu de sulfate inaltéré passant vers 109° sous 12 mm. Deux redistillations ont donné un liquide à odeur agréable, présentant les constantes : Eb. : 81° sous 17 mm ; $n_D^{14} = 1,503$; $d_0^{20} = 0,969$; $d_0^{14} = 0,955$. D'où la réfraction moléculaire expérimentale 42,13 au lieu de 42,24 théorique pour $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{O} - \text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^3$.

⁽¹⁾ La densité indiquée dans le dictionnaire Beilstein pour l'oxyde de phényle et d'isopropyle est $d_0^{20} = 0,958$.

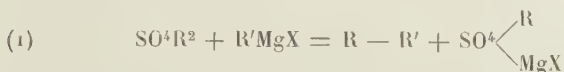
⁽²⁾ Qui est 33,00 (Tables de Landolt-Börnstein).

⁽³⁾ On a également essayé l'action du sulfate symétrique d'isopropyle sur le paracrésol, $p.\text{CH}^3 - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{OH}$. 60 g. de paracrésol ont été dissous dans 100 cm³ d'eau contenant 50 g. de soude. A ce liquide chauffé à 80°-90°, on a ajouté peu à peu et en agitant 85 g. de sulfate, et l'on a ensuite maintenu à 90°. L'opération a duré 5 heures. Après refroidissement, de l'eau a été ajoutée pour dissoudre le solide formé ; on a obtenu ainsi un liquide jaune surmonté d'une couche incolore. Après extraction à l'éther et séchage sur CaCl_2 , 45 g. de liquide incolore [$p.\text{CH}^3.\text{C}^6\text{H}^4 - \text{O} - \text{CH}(\text{CH}^3)^2$], à bonne odeur, sont passés à 84°-88° sous 11 mm. Rendement 64 o/o. — Signalons enfin qu'une éthérification du β -naphtolate de sodium par le sulfate neutre d'isopropyle a de même bien réussi, donnant le composé cristallisé :



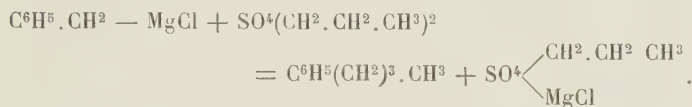
à odeur agréable.

2° Il est devenu classique ⁽¹⁾, à la suite des recherches effectuées sur les sulfates diméthylque et diéthylique, de représenter l'action d'un sulfate d' alcoyle sur un organo-halogéno-magnésien par l'équation :



Voici deux expériences qui corroborent ce point de vue :

a) Réaction :

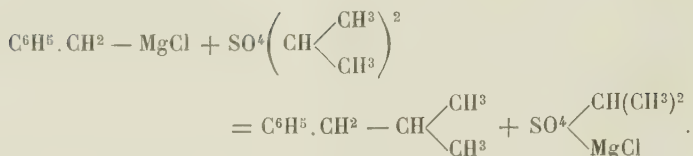


Dans le magnésien préparé avec 65 g. de chlorure de benzyle, on a fait tomber peu à peu 91 g. de sulfate symétrique de propyle normal. La réaction s'est manifestée par un dégagement de chaleur, et l'addition du sulfate a été réglée de façon à maintenir l'éther en légère ébullition. L'on a, pour terminer, entretenu quelque temps encore cette ébullition par un léger chauffage.

Le solide formé a été dissous vers 0° par de l'acide chlorhydrique étendu. La couche supérieure éthérée a ensuite été décantée, lavée à l'eau, séchée sur chlorure de calcium, et enfin distillée sous pression ordinaire d'abord, puis sous pression réduite. 34 g. de liquide incolore passés, dans le vide, au-dessous de 70° sous 13 mm., ont été redistillés ; ils ont fourni 23 g. de *n*.butylbenzène $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^3$, passés à 65°-69° sous 12 mm. Rendement, 34 o/o. Indice du produit obtenu $n_D^{22} = 1,493$; densité $d_4^{22} = 0,871$ (variation 0,0008 par degré) ; réfraction moléculaire expérimentale 44,74 ; théorique 44,78 (à partir de la formule).

(1) Voir, par exemple, Ch. COURTOT, *Le Magnésium en Chimie Organique*, p. 105 (Librairie Lorraine-Rigot et Cie, Nancy, 1926).

b) Réaction :



Traité par 91 g. de sulfate symétrique d'isopropyle, le magnésien provenant de 65 g. de chlorure de benzyle a, dans une opération tout à fait analogue à la précédente, fourni 20 g. d'isobutylbenzène, passés vers 58° sous 13 mm. Rendement, 30 o/o.

Dans ces deux expériences, après le départ du produit attendu, le résidu obtenu dans la première distillation a cristallisé. Les cristaux étaient constitués par du dibenzyle $\text{C}^6\text{H}^5.\text{C}^6\text{H}^5$; après lavage à l'alcool et recristallisation dans l'éther, ils fondaient à 52°.

3° Mais, dans un certain nombre de cas, le composé R-R' prévu par l'équation (1) ne se produit pas, *bien que le sulfate* SO^4R^2 *réagisse sur le magnésien* $\text{R}' - \text{MgX}$ *et se transforme complètement.*

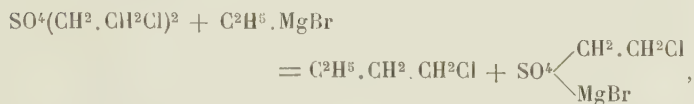
α) L'action du sulfate symétrique de β-chloréthyle $\text{SO}^4(\text{CH}^2.\text{CH}^2\text{Cl})^2$ sur le bromure de butylmagnésium $\text{CH}^3.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^2\text{MgBr}$, semblait devoir conduire au chlorure d'hexyle normal $\text{CH}^3.(\text{CH}^2)^4.\text{CH}^2\text{Cl}$, qui bout à 135°. Par deux fois l'expérience a été tentée; par deux fois, le sulfate a réagi, sans engendrer aucune trace de chlorure d'hexyle.

Le magnésien a été chaque fois préparé à partir de 137 g. de bromure de butyle normal. 200 g. de sulfate $\text{SO}^4(\text{CH}^2.\text{CH}^2\text{Cl})^2$ ont ensuite été mis en jeu par petites portions. Chaque addition de sulfate provoquait l'ébullition de l'éther. Un solide blanc s'est formé en grande quantité. Pour terminer l'opération, on a chauffé une heure à l'ébullition. Le solide blanc a été attaqué par de l'eau acidulée

(HCl). Distillée, la couche étherée a fourni une fraction 100°-110°, pesant 80 g. environ, pas une goutte n'est passée au-dessus de 115°. Rectifié, le distillat bouillait à 106°-107°; il a paru constitué par un mélange de chlorobromure d'éthylène $\text{Cl}.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{Br}$ (Eb. : 106°-107°) et de bromure de butyle (Eb. : 101°), mélange difficile à bien purifier par distillation.

β) L'expérience a été recommencée en substituant le bromure d'éthyle au bromure de butyle.

L'équation (1) faisait prévoir la réaction :



alors que l'essai précédent permettait d'attendre du chlorobromure d'éthylène. C'est effectivement du chlorobromure d'éthylène, et non du chlorure de butyle que j'ai pu isoler.

1 mol.-g. de bromure d'éthyle a été mise en jeu pour la formation du magnésien. 223 g. de sulfate ont été ajoutés peu à peu, et l'on a ensuite chauffé quelques heures à l'ébullition.

Le traitement (1), continué comme dans l'essai précédent, a fourni une fraction 100°-108° pesant 55 g., d'où l'on a isolé, par redistillation, du chlorobromure d'éthylène passé à 104°-108°, de densité $d_{40}^{16} = 1,695$ et d'indice $n_D^{16} = 1,488$.

Voilà donc un cas dans lequel le radical R du sulfate s'unit, non pas au radical R' du magnésien $\text{R}'\text{MgX}$, mais à l'halogène X. Il y a lieu de penser alors que l'équation (1) ne représente que l'un des aspects possibles dans l'action d'un sulfate d'alcoyle sur un magnésien. A côté d'elle doit

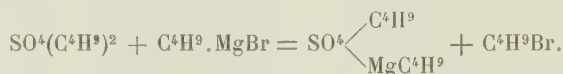
(1) L'action de l'eau sur la couche étherée donnait lieu à un abondant dégagement de gaz combustible (probablement éthane C^2H^6), avec formation de magnésie.

prendre place une seconde réaction qui rende compte de la formation du composé RX , par exemple :



On aurait affaire, suivant les cas, à l'une ou l'autre seulement des deux réactions, ou à toutes les deux ensemble ⁽¹⁾.

γ) Un travail américain publié en 1933 vient à l'appui de ce point de vue. MM. Suter (C. M.) et Howard L. Gerhardt ⁽²⁾ ont trouvé que le sulfate symétrique de butyle normal réagit sur le bromure de *n*-butylmagnésium en donnant du bromure de butyle, conformément à :



δ) L'équation (2) explique deux expériences que j'ai réalisées bien avant les essais α et β , et dans lesquelles l'équation (1) se trouve également mise en échec.

J'ai fait réagir d'une part le sulfate symétrique de propyle normal, d'autre part le sulfate symétrique d'isopropyle sur le dimagnésien $BrMg - C \equiv C - MgBr$ (provenant de l'action de l'acétylène sur le magnésien $C^2H^2 - MgBr$).

Chacun des sulfates a réagi avec dégagement de chaleur et formation d'un solide. Les carbures attendus d'après (1) étaient :



et :



Je n'en ai pas obtenu trace ⁽³⁾. Mais, dans la distillation finale, la température s'est élevée depuis 35° (point d'ébulli-

⁽¹⁾ Cela peut dépendre, en particulier, de « l'électronégativité plus ou moins grande du radical R' ».

⁽²⁾ *J. Am. Chem. Soc.*, 55 (1933), 3496.

⁽³⁾ Il ne m'a pas été possible non plus, dans ces actions, d'isoler les carbures $CH^3.CH^2.CH^2.C \equiv CH$ (Eb. : 48°-49°) et $(CH^3)^2CH - C \equiv CH$ (Eb. : 28°-29°).

tion de l'éther) respectivement jusqu'à 74° (cas du sulfate de propyle normal) et jusqu'à 60° (cas du sulfate d'isopropyle). Rien n'est passé plus haut. Or, ces températures correspondent précisément à la distillation du bromure de propyle normal (Eb. : 71°) et à celle du bromure d'isopropyle (Eb. : 59°-60°) ⁽¹⁾.

Bref, dans l'action des sulfates d'alcoyles sur les organo-halogéno-magnésiens, le point de vue classique représenté par l'équation (1) doit être complété par l'équation (2). De nouvelles recherches sur cette question semblent d'ailleurs désirables.

RÉFRACTIONS MOLÉCULAIRES

Les réfractions moléculaires dont il va être question ici sont relatives à la raie D du sodium ($\lambda = 0 \mu 589$), l'indice n_D se rapportant à cette radiation. Les valeurs expérimentales, R_D exp., résultent de l'expression bien connue

$$R_D = \frac{(n_D^2 - 1)M}{(n_D^2 + 2)d}, (M \text{ masse moléculaire, } d \text{ masse spécifique}).$$

Dans les tableaux qui suivent, les colonnes n_D et d contiennent l'indice et la masse spécifique (tous deux pris à t°) qui ont servi à établir R_D expérimentale.

1° Chlorosulfonates ClSO^3R . — Les constantes $n_D^{18^\circ} = 1,4138$ et $d_0^{18^\circ} = 1,4864$, mesurées pour le chlorosulfonate de méthyle ClSO^3CH_3 , donnent pour ce corps la réfraction moléculaire expérimentale 21,94. C'est à partir de ce chiffre qu'ont été calculées les réfractions moléculaires théoriques (R_D théoriques) des autres chlorosulfonates ⁽²⁾.

⁽¹⁾ Dans les expériences effectuées sur les sulfates diméthylque et diéthylque, la formation de composés volatils tels que CH^3Br et $\text{C}^2\text{H}^5\text{Br}$ a pu passer inaperçue. On sait, par exemple, que le bromure d'éthyle (Eb. : 38°5) bout presque à la même température que l'éther ordinaire.

⁽²⁾ Les nombres adoptés pour les réfractions atomiques des éléments sont ceux d'Eisenlohr.

Substance		t^0	n_D	d	R_D exp.	R_D théor.
Chloro- sulfonate de	Formules					
Propyle <i>n.</i>	$\text{ClSO}^3\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^3$	19 ^o 5	1,4214	1,2855	31,31	31,17
Butyle <i>n.</i>	$\text{ClSO}^3(\text{CH}^2)^3.\text{CH}^3$	23	1,4245	1,224	36,02	35,79
Amyle <i>n.</i>	$\text{ClSO}^3(\text{CH}^2)^4.\text{CH}^3$	19	1,430	1,185	40,68	40,41
Hexyle <i>n.</i>	$\text{ClSO}^3(\text{CH}^2)^5.\text{CH}^3$	21	1,434	1,157	45,15	45,03
Heptyle <i>n.</i>	$\text{ClSO}^3(\text{CH}^2)^6.\text{CH}^3$	15	1,439	1,130	49,95	49,65
β -chlor- éthyle.	$\text{ClSO}^3.\text{CH}^2.\text{CH}^2\text{Cl}$	18,3	1,4587	1,555	31,45	31,42
γ -chloro- propyle.	$\text{ClSO}^3.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^2\text{Cl}$	23	1,457	1,455	36,13	36,04
Dichloro-2- 3-propyle.	$\text{ClSO}^3.\text{CH}^2.\text{CHCl}.\text{CH}^2\text{Cl}$	20,5	1,481	1,582	40,92	40,91
β -brom- éthyle.	$\text{ClSO}^3.\text{CH}^2.\text{CH}^2\text{Br}$	24	1,484	1,863	34,32	34,32

2° Sulfites symétriques SO^3R^2 . — Les réfractions moléculaires théoriques de ces composés ont été calculées à partir de la réfraction moléculaire expérimentale 31,83 donnée pour le sulfite diéthylique $\text{SO}^3(\text{C}^2\text{H}^5)^2$ dans les tables de Landolt-Börnstein.

Substance		t^0	n_D	d	R_D exp	R_D théo- rique
Sulfite de	Formule					
Butyle <i>n.</i>	$\text{SO}^3(\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^3)^2$	14 ^o 5	1,4331	1,001	50,42	50,30
Amyle <i>n.</i>	$\text{SO}^3[(\text{CH}^2)^4.\text{CH}^3]^2$	22	1,435	0,971	59,72	59,54
Hexyle <i>n.</i>	$\text{SO}^3[(\text{CH}^2)^5.\text{CH}^3]^2$	13	1,443	0,961	69,04	68,77
Heptyle <i>n.</i>	$\text{SO}^3[(\text{CH}^2)^6.\text{CH}^3]^2$	23	1,443	0,941	78,39	78,01
β -chlor- éthyle	$\text{SO}^3(\text{CH}^2.\text{CH}^2\text{Cl})^2$	20	1,481	1,422	41,43	41,56
β -brom- éthyle.	$\text{SO}^3(\text{CH}^2.\text{CH}^2\text{Br})^2$	20,5	1,525	1,927	47,07	47,36
γ -chloro- propyle.	$\text{SO}^3(\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^2\text{Cl})^2$	13	1,480	1,319	50,63	50,80
Dichloro-2- 3-propyle.	$\text{SO}^3(\text{CH}^2.\text{CHCl}.\text{CH}^2\text{Cl})^2$	23	1,509	1,502	60,43	60,53
Dichloro-1- 3-isopropyle	$\text{SO}^3\left(\text{CH}\begin{array}{l} \text{CH}^2\text{Cl} \\ \text{CH}^2\text{Cl} \end{array}\right)^2$	20	1,509	1,5085	60,17	60,53

3° Sulfates SO^4R^2 ou $\text{SO}^4\text{RR}'$. — On a pris ici, pour point de départ du calcul des réfractions théoriques, la réfraction

moléculaire expérimentale 31,75 indiquée par Eisenlohr pour le sulfate diéthylique $\text{SO}^4(\text{C}^2\text{H}^5)^2$.

Substance		t^0	n_D	d	R_D exp.	R_D théor.
Sulfate neutre de	Formule					
Propyle <i>n.</i>	$\text{SO}^4(\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^3)^2$	20 ⁰	1,4135	1,109	41,01	40,98
Isopropyle	$\text{SO}^4\left(\text{CH}\begin{array}{l} \diagup \text{CH}^3 \\ \diagdown \text{CH}^3 \end{array}\right)^2$	17	1,409	1,101	40,91	40,98
Butyle <i>n.</i>	$\text{SO}^4(\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^3)^2$	13	1,425	1,069	50,27	50,23
Amyle <i>n.</i>	$\text{SO}^4[(\text{CH}^2)^4.\text{CH}^3]^2$	20	1,429	1,029	59,68	59,46
Hexyle <i>n.</i>	$\text{SO}^4[(\text{CH}^2)^5.\text{CH}^3]^2$	21	1,433	1,0036	68,95	68,69
Heptyle <i>n.</i>	$\text{SO}^4[(\text{CH}^2)^6.\text{CH}^3]^2$	23	1,436	0,983	78,28	77,93
β -chloro-éthyle.	$\text{SO}^4(\text{CH}^2.\text{CH}^2\text{Cl})^2$	20	1,462	1,481	41,39	41,48
γ -chloro-propyle.	$\text{SO}^4(\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^2\text{Cl})^2$	25	1,460	1,363	50,45	50,72
Méthyle et de propyle <i>n.</i> (mixte)	$\text{SO}^4\begin{array}{l} \diagup \text{CH}^3 \\ \diagdown \text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^3 \end{array}$	20	1,403	1,182	31,81	31,75

4° Composés divers.

Substance	t^0	n_D	d	R_D exp.	R_D théor.
$\text{ClSO}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^3$					
Chlorosulfate de propyle <i>n.</i>	14 ⁰	1,459	1,221	31,93	»
$\text{ClCO}^2.\text{CH}^2.\text{CH}=\text{CH}^2$					
Chloroformiate d'allyle	23	1,420	1,130	26,98	26,72
$\text{ClCO}^2.\text{CH}^2.\text{CHBr}.\text{CH}^2\text{Br}$					
Chloroformiate de dibromo-2-3-propyle	24	1,527	2,014	42,79	42,72
$\text{CH}^2\begin{array}{l} \diagup \text{SO}^3\text{CH}^3 \\ \diagdown \text{CO}^2\text{CH}^3 \end{array}$					
Sulfoacétate diméthylique.	21	1,439	1,370	32,28	»
$\text{O}=\text{NO}.\text{CH}^2.\text{CH}^2\text{Cl}$					
Nitrite de β -chloréthyle.	20 ⁰ 1/4	1,4125	1,213	22,48	22,64
$\text{O}=\text{NO}.\text{CH}^2.\text{CHCl}.\text{CH}^2\text{Cl}$					
Nitrite de dichloro-2-3-propyle	16	1,456	1,331	32,27	32,12
$\text{HC}[\text{O}(\text{CH}^2)^2.\text{CH}^3]^3$					
Orthoformiate tripropylique <i>n.n.n.</i>	12	1,411	0,886	53,29	53,31
$\text{HC}[\text{O}(\text{CH}^2)^3.\text{CH}^3]^3$					
Orthoformiate tributylque <i>n.n.n.</i>	12	1,422	0,878	67,20	67,16
$\text{CH}^2[\text{O}(\text{CH}^2)^4.\text{CH}^3]^2$					
Formal diamylique <i>n.n.</i>	24	1,4145	0,836	56,32	56,28

Les réfractions moléculaires théoriques qui figurent dans ce 4^e tableau ont été calculées à partir de la formule de constitution.

Une valeur théorique de la réfraction moléculaire du sulfoacétate diméthylique $\text{CH}_2 \begin{cases} \text{SO}^3\text{CH}^3 \\ \text{CO}^2\text{CH}^3 \end{cases}$ peut être obtenue en additionnant la réfraction 16,61 relative au groupement — CH_2 — CO^2 — CH^3 , et la réfraction du radical — SO^3CH^3 . Cette dernière est égale à 15,97, ou à 15,42, ou à 15,15 suivant qu'on la calcule :

a) en retranchant 5,97 (chlore) de 21,94 réfraction moléculaire expérimentale du chlorosulfonate de méthyle ClSO^3CH^3 .

b) en retranchant 14,95 ($\text{C}^2\text{H}^5 + \text{CH}^2$) de 30,37 réfraction moléculaire expérimentale (1) de l'éthanesulfonate d'éthyle $\text{C}^2\text{H}^5 \cdot \text{SO}^3\text{C}^2\text{H}^5$.

c) en retranchant 16,60 ($\text{OC}^2\text{H}^5 + \text{CH}^2$) de 31,75 réfraction moléculaire expérimentale du sulfate diéthylique $\text{SO}^4(\text{C}^2\text{H}^5)^2$.

$$16,61 + 15,97 = 32,58$$

$$16,61 + 15,42 = 32,03$$

$$16,61 + 15,15 = 31,76$$

La réfraction moléculaire théorique du sulfoacétate diméthylique est donc comprise entre 31,75 et 32,60, chiffres entre lesquels s'intercale la vapeur expérimentale 32,28.

(1) Valeur de $\frac{(n_d - 1)M}{(n_d^2 + 2)d}$ pour $n = 1,4196$, $d = 1,150$, et $M = 138,15$. L'indice $n_D^{22^\circ} = 1,4196$ est donné dans le dictionnaire Beilstein pour l'éthanesulfonate d'éthyle; et, des densités indiquées $d_4^{0^\circ} = 1,1717$, $d_4^{25^\circ} = 1,1471$, résulte par interpolation $d_4^{22^\circ} = 1,150$.

APPENDICE

Ce mémoire était rédigé quand j'ai eu connaissance d'un travail de MM. Ch. Barkenbus et J.-J. Owen effectué à Lexington (Etats-Unis, Kentucky University), publié en mai 1934 dans le *Journal of American Society* (56, 1204), et intitulé : « Préparation des sulfates de *n.* alcoyles primaires ».

1° En vue de préparer du sulfate dibutylique, les auteurs ont examiné l'action du chlorure de sulfuryle sur l'alcool butylique (voir la note 2 de la page 79). Ils ont trouvé qu'elle était surtout propre à donner du chlorosulfonate plutôt que du sulfate.

2° Ayant fait réagir le composé $n.C^4H^9OMgBr$ sur le chlorosulfonate $n.C^4H^9OSO_2Cl$, ils n'ont, au lieu du sulfate de di-*n*-butyle attendu, obtenu que du bromure de butyle, un peu de chlorure de butyle, et du butylsulfate de magnésium. Ce résultat se trouve confirmé par un essai décevant (non publié) que j'ai effectué en 1929 : l'action du chlorosulfonate de propyle normal $ClSO_3C^3H_7$ sur le *n.* propylate de bromomagnésium $n.C^3H_7.OMgBr$ ne m'a pas fourni une seule goutte de sulfate de di-*n*-propyle. Je pensais, par cette méthode, qui a complètement échoué, arriver facilement aux sulfates mixtes.

3° J'ai, en 1929, réalisé l'oxydation permanganique du sulfite dipropylique *n.n.* en sulfate, et proposé, d'une manière générale, d'oxyder les sulfites d'alcoyles pour passer aux sulfates correspondants.

Les essais effectués dans ce sens par MM. Barkenbus et Owen ne leur ont pas donné satisfaction; ils n'ont, en oxydant le sulfite dibutylique par l'hydroperoxyde de benzoyle, obtenu en sulfate qu'un rendement de 10 o/o « par suite de l'oxydation des chaînes carbonées ».

La difficulté qu'ils signalent est réelle et ne m'avait pas échappé. Le radical SO^3 des sulfites d'alcoyles présente vis-à-vis de l'oxydation une résistance assez surprenante, et, d'autre part, les radicaux alcoyles sont assez faciles à oxyder dans les sulfites ou dans les sulfates ⁽¹⁾.

Bien que j'aie pu, par une prudente oxydation permanganique, et en évitant tout échauffement sensible, obtenir un rendement supérieur à 35 o/o dans la transformation du sulfite dipropylique en sulfate, il reste à trouver une technique pratique, qui permette d'oxyder le radical SO^3 en touchant aussi peu que possible aux chaînes carbonées.

4° Pour obtenir les sulfates symétriques des radicaux normaux $\text{C}^n\text{H}^{2n+1}$, MM. Barkenbus et Owen ont enfin eu recours à la méthode qui consiste à faire réagir le chlorosulfonate ClSO^3R sur le sulfite SO^3R^2 , et que j'ai proposée en 1929. « Cette synthèse, disent-ils, est la plus pratique qui ait été découverte ».

Ils ont ainsi, non seulement préparé comme moi les sulfates de di-*n*-butyle, de di-*n*-amyle, de di-*n*-hexyle, de di-*n*-heptyle, mais obtenu en outre 7 autres sulfates, savoir les sulfates symétriques des radicaux normaux octyle, nonyle, décyle, dodécyle, tétradécyle, hexadécyle et octodécyle ⁽²⁾. Grâce à eux, le

(1) Alors que le gaz sulfureux, à la température ordinaire, se combine immédiatement au bioxyde de plomb PbO_2 , avec dégagement de chaleur, je n'ai observé aucune réaction en chauffant du sulfite dipropylique vers 150° avec du bioxyde de plomb.

D'autre part, quand on agite du sulfate diméthylique avec une solution étendue de permanganate de potassium, la liqueur devient vite tiède, par suite de l'oxydation des radicaux CH_3 .

(2) 1° MM. Barkenbus et Owen ont la priorité de publication pour l'obtention des deux composés nouveaux : sulfate de di-*n*-hexyle et sulfate de di-*n*-heptyle.

2° Ils indiquent les températures d'ébullition suivantes :

Sulfate de di-*n*-butyle 97°4 sous 3 mm.,

Sulfate de di-*n*-amyle 117° sous 2 mm. 5,

Sulfate de di-*n*-hexyle 125°3 sous 2 mm ,

Sulfate de di-*n*-heptyle 146°6 sous 1 mm. 5.,

Sulfate de di-*n*-octyle 166° sous 2 mm.

Ces températures me paraissent nettement trop basses. Une ano-

nombre des sulfates symétriques préparé par la méthode se trouve porté à 16. Et l'on ne peut plus douter que tout sulfate $\text{SO}^+(\text{C}^n\text{H}^{2n+1})_2$, correspondant à un alcool primaire normal $\text{C}^n\text{H}^{2n+1}\text{OH}$, puisse être obtenu ainsi aisément et avec un bon rendement.

malie est d'ailleurs évidente dans cette liste : entre deux termes successifs le point d'ébullition (sous une pression du même ordre) monté d'une vingtaine de degrés, *sauf entre les sulfates de di-n-amyle et de di-n-hexyle* où l'élévation de température n'atteint qu'une dizaine de degrés.

J'ai, de mon côté, trouvé pour :

le sulfate de di-n-butyle $\left\{ \begin{array}{l} 103^{\circ}\text{--}105^{\circ} \text{ sous } 1 \text{ mm. } 5 \text{ environ,} \\ 112^{\circ} \text{ sous } 3 \text{ mm. } 5 \text{ environ,} \end{array} \right.$

le sulfate de di-n-amyle $128^{\circ}\text{--}130^{\circ}$ sous 3 mm. environ,

le sulfate de di-n-hexyle 147° sous 3 mm. environ.

3^e MM. Barkenbus et Owen ont écrit : « The action of alkylchlorosulfonates on alkylnitrites, alkylcarbonates and alkylorthoformiates has been used, but low yields were obtained in all cases [LEVAILLANT, *Comptes Rendus*, 187, 234 (1928); 190, 54 (1930); 195, 882 (1932)] (p. 1204).

Et : « The action of alkylchlorosulfonates on alkylsulfites has recently been described by Levailant [*Comptes Rendus*, 197, 648 (1933)]. We had observed this reaction and had used it in making many alkylsulfates before we were aware of this article..... Levailant merely mentions the use of it in two preparations without giving any details » (p. 1205).

Je ferai, au sujet de ces textes, les remarques suivantes :

a) Un rendement de 75 o/o (action du chlorosulfonate d'éthyle sur le carbonate diéthylique), ou de 90 o/o (action du chlorosulfonate d'éthyle sur l'orthoformiate triéthylique) n'est généralement pas considéré comme un faible rendement (low yield).

b) Ce n'est pas en 1933, mais en 1929, dans une note aux *Comptes rendus* (189, 465) intitulée : « Passage des éthers sulfureux aux éthers chlorosulfoniques et aux éthers sulfuriques neutres », que j'ai proposé la méthode en question. On peut y lire, page 467 : « Les chlorosulfonates chauffés avec les sulfites d'alcoyles engendrent les sulfates avec un excellent rendement », proposition illustrée par la préparation des sulfates diméthylque et diéthylique.

c) La préparation du sulfate de β -chloréthyle est indiquée dans ma note de 1930 (190, 54). Ma note de 1933 (197, 648) contient, et non sans quelques détails, la préparation des sulfates de propyle *n.*, de butyle *n.*, et d'*o*-chloropropyle. Après cette note, 6 préparations (et non pas 2 seulement) se trouvaient donc publiées.

Je me hâte d'ajouter que le mémoire de MM. Barkenbus et Owen est venu apporter à une partie de mon travail, un contrôle et un complément fort précieux.

Le rendement, toujours supérieur à 50 o/o a même atteint 84 o/o dans la préparation du sulfate de di-*n*-octyle. J'y vois la confirmation de ce que j'ai avancé sur la stabilité des chlorosulfonates; à ce point de vue, le chlorosulfonate d'octodécyle paraît assez éloigné du chlorosulfonate de propyle et voisin du chlorosulfonate d'éthyle.

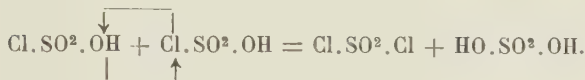
RÉSUMÉ

I. — ÉTHERS DE LA CHLORHYDRINE SULFURIQUE

1° La chlorhydrine sulfurique est un chlorure d'acide.

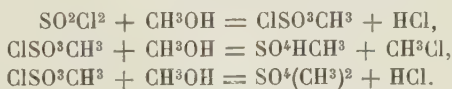
Au contact de l'arsénite de sodium elle engendre du chlorure d'arsenic AsCl_3 .

Elle réagit aussi sur elle-même :



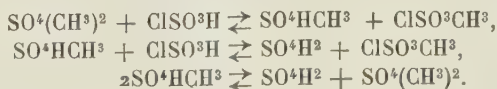
Cette réaction, étudiée et catalysée par Otto Ruff (1901), m'a servi à préparer par une technique simple le chlorure de sulfuryle, qui conduit aux éthers de la chlorhydrine ou acide chlorosulfonique.

2° Le chlorosulfonate de méthyle n'avait donné lieu qu'à des recherches très sommaires. J'ai étudié sa préparation par l'alcool méthylique et le chlorure de sulfuryle. Le mécanisme de l'action a été élucidé ; trois réactions surtout se produisent, qui sont, par ordre d'importance :



Plusieurs modes opératoires pratiques ont été indiqués (Rendements de 50 à 70 o/o).

Un nouveau procédé de préparation à bon rendement a été mis au point. Il consiste à chauffer la chlorhydrine sulfurique avec du sulfate acide ou du sulfate neutre de méthyle. Les 3 réactions suivantes (réversibles) entrent en jeu :



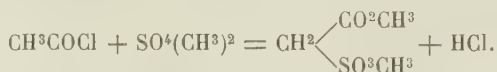
Il en résulterait un équilibre entre les 5 corps en présence, si la distillation n'intervenait en éliminant progressivement le chlorosulfonate de méthyle.

Enfin les propriétés physiques du chlorosulfonate de méthyle ont été précisées.

3° Le chlorosulfonate de méthyle, agissant vers 150° sur l'acétate de méthyle, forme le composé $\text{CH}_2 \begin{matrix} \swarrow \text{CO}^2\text{CH}^3 \\ \searrow \text{SO}^3\text{CH}^3 \end{matrix}$, éther diméthylque de l'acide sulfoacétique :



Le même corps peut aussi être obtenu par le chlorure d'acétyle et le sulfate diméthylque :



Ces deux réactions qui réalisent l'introduction du radical $-\text{SO}^3\text{CH}^3$ dans un composé de la série grasse, paraissent susceptibles de généralisation.

4° Les chlorosulfonates de propyle *n.*, de butyle *n.*, d'amyle *n.*, d'hexyle *n.*, d'heptyle *n.*, ont été préparés à l'état de pureté à partir du chlorure de sulfuryle et des alcools correspondants. Tous s'altèrent facilement; mais, dans la série des 7 premiers éthers chlorosulfoniques des alcools normaux $\text{C}^n\text{H}^{2n+1}\text{OH}$, la stabilité passe par un minimum pour $n=3$ (chlorosulfonate de propyle).

Les chlorosulfonates de β -chloréthyle, de chloro-3-propyle, de dichloro-2-3-propyle, mettent en évidence l'augmentation de stabilité que procure la présence d'un ou plusieurs atomes de chlore dans le radical alcoolique R du composé ClSO^3R .

II. — ÉTHERS DES ACIDES SULFUREUX ET SULFURIQUE

1° J'ai relié les éthers neutres de l'acide sulfureux aux éthers chlorosulfoniques par la réaction :

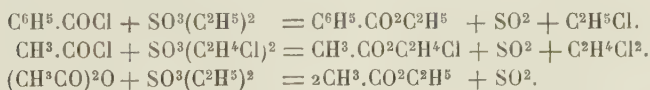


Le chlore, agissant à froid sur les sulfites d'alcoyles, engendre les chlorosulfonates correspondants avec un excellent rendement (de l'ordre de 90 o/o).

Ainsi ont été obtenus les chlorosulfonates de méthyle, d'éthyle, de propyle *n.*, de butyle *n.*, de β -chloréthyle, de β -brométhyle, de dichloro-2-3-propyle, de dichloro-1-3-isopropyle.

Huit sulfites nouveaux ont d'ailleurs été préparés à partir du chlorure de thionyle et des alcools. Ce sont les sulfites symétriques d'amyle *n.*, d'hexyle *n.*, d'heptyle *n.*, de β -chloréthyle, de β -brométhyle, de chloro-3-propyle, de dichloro-2-3-propyle, de dichloro-1-3-isopropyle.

2° Les éthers neutres de l'acide sulfureux réagissent à chaud sur les chlorures d'acides ou sur les anhydrides, avec formation d'éthers-sels. Exemples :



Ces réactions sont facilitées par une trace de chlorure de zinc anhydre. Les rendements obtenus sont élevés (88, 96 et 80 o/o respectivement dans les trois exemples ci-dessus).

3° Chauffés avec les sulfites neutres d'alcoyles, les éthers chlorosulfoniques, qui sont aussi des chlorures d'acides, engendrent les sulfates correspondants :



Un fragment de chlorure de zinc permet, si besoin est, d'abaisser la température de réaction. Tel est le nouveau

procédé que j'ai essayé pour la préparation des éthers symétriques de l'acide sulfurique, éthers dont la plupart étaient restés d'accès difficile.

J'ai ainsi préparé, avec des rendements compris entre 95 et 50 o/o, neuf éthers neutres de l'acide sulfurique, savoir : 2 fort bien connus, sulfates diméthylique et diéthylique ; 3 mal connus, sulfates dipropylique *n. n.*, dibutylique *n. n.*, diamylique *n. n.* ; et 4 nouveaux, sulfates symétriques d'hexyle *n.*, d'heptyle *n.*, de β -chloréthyle, de chloro-3-propyle.

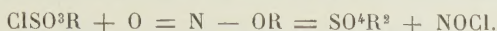
Il n'est nullement nécessaire dans ces préparations de recourir à un chlorosulfonate pur, préalablement isolé ; il est souvent commode de le remplacer par le produit brut et non distillé, que donnent l'alcool employé et le chlorure de sulfuryle, mis en contact dans des conditions convenables.

La méthode semble applicable chaque fois que le chlorosulfonate n'est pas trop instable. Elle est apte, en particulier, à fournir : *a*) des sulfates symétriques de radicaux chlorés ; *b*) la série des sulfates symétriques des alcools primaires normaux $C^nH^{2n} + 1OH$.

Enfin, cette méthode, que j'ai proposée en 1929, s'est trouvée, en 1934, contrôlée (« checked ») et développée aux Etats-Unis par MM. Ch. Barkenbus et J. J. Owen, qui, non seulement ont préparé comme moi les sulfates de di-*n*-butyle, de di-*n*-amyle, de di-*n*-hexyle et de di-*n*-heptyle, mais ont en outre obtenu les sulfates symétriques des radicaux normaux octyle, nonyle, décyle, dodécyle, tétradécyle, hexadécyle, octodécyle. Le rendement, toujours supérieur à 50 p. 100, a même atteint 84 o/o dans le cas du sulfate de di-*n*-octodécyle (¹).

(¹) Cela confirme ce que j'ai avancé sur la stabilité des éthers chlorosulfoniques. A ce point de vue le chlorosulfonate d'octodécyle *n.* s'éloigne du chlorosulfonate de propyle *n.* et se rapproche du chlorosulfonate d'éthyle.

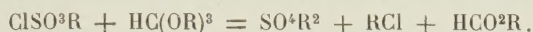
4° Au contact des chlorosulfonates, les éthers de l'acide nitreux donnent également naissance aux sulfates :



La méthode a été appliquée à l'obtention des sulfates symétriques de méthyle, d'éthyle, de propyle *n.*, de β -chloréthyle.

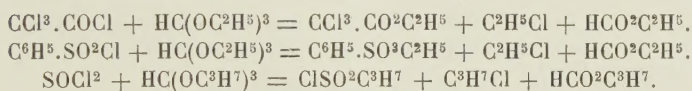
La découverte de l'oxydation spontanée du nitrite de β -chloréthyle $\text{O} = \text{NOC}^2\text{H}^4\text{Cl}$ en acide monochloracétique apporte une contribution à l'étude de l'altération progressive des éthers nitreux.

5° A leur tour, les éthers orthoformiques sont attaqués par les chlorosulfonates et fournissent aisément les sulfates :



Ainsi ont été préparés le sulfate diéthylique (rendement, 90 o/o), le sulfate dipropylique *n. n.* (rendement 65 à 70 o/o), et le sulfate dibutylique *n. n.* (rendement 55 o/o).

Ce n'est là, du reste, qu'un cas particulier de l'action générale exercée par les chlorures d'acides sur les éthers orthoformiques. Par exemple :



6° Mentionnons encore la préparation du sulfate di-isopropylique pur par simple action de l'alcool isopropylique sur le chlorure de sulfuryle.

J'ai cherché à obtenir les éthers sulfuriques mixtes $\text{SO}^4\text{RR}'$ en faisant réagir les chlorosulfonates sur les éthers sulfureux, nitreux ou orthoformiques. Ces procédés se sont montrés, dans ce cas, peu avantageux. C'est à froid qu'il est préférable d'engendrer un sulfate mixte.

7° Plusieurs essais d'alcoylation ont été effectués en mettant en œuvre les sulfates symétriques de propyle *n.*, d'isopropyle, et de β -chloréthyle.

